

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Pierre CHOLLET

1^{re} THÈSE

**Etude du vieillissement d'alliages Fer-Carbone
après trempe alpha**

Mesure du frottement interne de ces alliages

2^e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 6 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, Président

J. BENARD }
J. FRIEDEL } Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Pierre CHOLLET

1^{re} THÈSE

**Etude du vieillissement d'alliages Fer-Carbone
après trempe alpha**

Mesure du frottement interne de ces alliages

2^e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 6 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, Président

J. BENARD
J. FRIEDEL } Examineurs



A la mémoire de mon père



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550221_0025

SOMMAIRE

Introduction générale.

CHAPITRE PREMIER

APPLICATION DU FROTTEMENT INTERNE A L'ETUDE DE LA PRECIPITATION APRES TREMPE DES ELEMENTS EN INSERTION CARBONE ET AZOTE DANS LE FER α .

I. *Introduction.*

II. *Considérations et interprétations théoriques.*

- 1) Frottement interne dû à la présence d'éléments en insertion dans le fer α ; application à l'étude de la précipitation.
- 2) Interprétations théoriques des phénomènes intervenant dans la précipitation après trempe:
 - A) Germination du précipité.
Rôle des dislocations.
 - B) Croissance des germes.
 - a) Théorie de Wert et Zener.
 - b) Interprétation de Lucke et al., de de Dorémus et de Leslie.

III. *Ensemble des résultats expérimentaux.*

- 1) Alliages fer-carbone.
 - A) Vitesse de la précipitation.
 - a) Influence de la concentration en carbone.
 - b) Influence de la température de vieillissement.
 - c) Influence du traitement thermique préalable.
 - d) Influence de la grosseur des grains.
 - B) Morphologie et nature des carbures précipités.
 - C) Chaleur d'activation pour la précipitation du carbone.
- 2) Alliages fer-azote.
 - A) Vitesse de la précipitation.
 - a) Influence de la concentration en azote.
 - b) Influence de la température de vieillissement.

B) Morphologie et nature des nitrures précipités.

3) Alliages fer-carbone-azote.

IV. *Effets dus à la présence d'éléments de substitution.*

- 1) Alliages fer-carbone
(manganèse, phosphore, nickel, chrome, molybdène, silicium, vanadium)
Remarque.
- 2) Alliages fer-azote
(manganèse, phosphore, chrome, molybdène, vanadium).

V. *Résumé et conclusions.*

VI. *Références bibliographiques.*

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

I. *Essais de frottement interne.*

- 1) Description de l'appareil de frottement interne et des appareils connexes.
- 2) Equation fondamentale de l'appareil de frottement interne.
- 3) Méthode de mesure et de calcul du frottement interne.
- 4) Calcul de l'amplitude de la déformation maximale de torsion.
- 5) Nature des corrections à apporter au calcul du décrément δ_1 d'une éprouvette d'essai; appréciation de l'erreur.

II. *Matériaux d'essai.*

III. *Traitements thermiques.*

IV. *Examen des éprouvettes d'essai.*

- 1) Examen micrographique.
- 2) Examen aux rayons X.
- 3) Examen au microscope électronique.

V. *Traitements de vieillissement.*

VI. *Essais de traction.*

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A L'ETUDE DES FACTEURS INFLUENÇANT LE FROTTEMENT INTERNE DES ALLIAGES FER-CARBONE UTILISES.

- I. *Détermination du pic de Snoek et du fond continu.*
- II. *Influence de l'amplitude de la déformation maximale de torsion sur le frottement interne.*
- III. *Corrélation entre le frottement interne après trempe α et la concentration en carbone.*

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA CINETIQUE DE LA PRECIPITATION DU CARBONE APRES TREMPE α

- I. *Mesures de frottement interne.*
 - 1) Influence de la température de vieillissement.
 - 2) Influence de la concentration en carbone.
 - 3) Influence de la température à laquelle la trempe est effectuée.
 - 4) Influence de la présence de précipités de carbure sur la cinétique de la précipitation ou effet de la température de trempe.
 - 5) Chaleur d'activation pour la précipitation.
 - 6) Etude des conditions de la germination : influence d'un prévieillissement à une température T_1 sur la vitesse de précipitation à une température T_2 .
- II. *Caractéristiques de traction.*
- III. *Examens au microscope électronique.*

CHAPITRE V

I. *Discussion.*

- 1) Discussion générale sur la cinétique de la précipitation des éléments en insertion dans le fer α .
Remarques relatives aux valeurs de l'exposant n .
 - a) Cas où tous les germes sont présents dès le début du vieillissement.
 - b) Cas de la germination continue.
- 2) Discussion des résultats de la présente étude.
 - A) Effet de la température de vieillissement.
 - a) Conditions de la germination.
 - b) Possibilité d'interprétation des résultats dans l'hypothèse d'un changement du mode de germination.
 - c) Interprétation des résultats dans l'hypothèse de la précipitation de deux types de carbures.
 - B) Effet de la concentration en carbone.
 - C) Variation de la limite élastique.

II. *Conclusions.*

Références bibliographiques relatives aux chapitres II à V.

APPENDICE

Effet dû à la formation de deux types de carbures au cours de la précipitation, sur l'exposant η et le temps $t_{50\%}$, dans le domaine de températures (C).

Etude du vieillissement d'alliages Fer-Carbone après trempe alpha : Mesure du frottement interne de ces alliages

par **Pierre CHOLLET**

Ingénieur de Recherches
Département de Métallurgie Physique
Centre de Recherches NORANDA
Pointe Claire, Québec (Canada)

Introduction générale

Le vieillissement des aciers est une manifestation des phénomènes plus ou moins rapides de ségrégation ou de précipitation à l'échelle atomique des éléments, notamment le carbone et l'azote, présents en insertion dans le réseau du fer α . On distingue généralement entre le vieillissement après trempe et le vieillissement après écrouissage, selon qu'il s'agisse respectivement d'une précipitation sous forme d'une seconde phase de ces éléments à partir d'un état sursaturé, ou d'une ségrégation de ces éléments vers les défauts créés par la déformation suivie éventuellement d'une précipitation. Les conséquences pratiques de tels phénomènes se répercutent sur les propriétés de mise en forme et donc sur le degré de ductilité et de résistance des aciers industriels.

Ainsi, dans le cas des tôles pour emboutissage, les opérations de laminage à froid précédant l'emboutissage proprement dit, peuvent provoquer la réapparition du phénomène du palier et produire, lors de l'opération d'em-

boutissage, des défauts superficiels fort gênants. Ceci est une manifestation d'un vieillissement après écrouissage. Par ailleurs, l'abaissement de ductilité et la fragilité d'un acier calmé, par exemple, dans lequel une partie de l'azote a pu se combiner à l'élément désoxydant, au cours du refroidissement ou du maintien isotherme subséquent, peut être une manifestation du vieillissement après trempe.

Depuis de nombreuses années, le vieillissement des aciers doux et des alliages purs fer-carbone et fer-azote contenant ou non de faibles quantités d'éléments en substitution a fait déjà l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales. Les résultats concernant la variation des propriétés physiques (frottement interne, résistivité électrique) et mécaniques (caractéristiques de traction, dureté, résilience) en cours de vieillissement, ont permis de vérifier et d'établir certaines théories relatives au mécanisme de la ségrégation et de la précipitation du carbone et de l'azote. Cependant,

l'ensemble des résultats ne forme pas un tout cohérent, probablement non seulement en raison de la diversité des méthodes expérimentales et des conditions opératoires, mais aussi en raison de la différence de compositions chimiques des métaux étudiés. En effet, un bon nombre de ces études ont été effectuées sur des alliages industriels dans lesquels la présence d'éléments en substitution a pu jouer un rôle plus ou moins perturbateur sur les phénomènes observés.

Le présent travail a été entrepris dans le but d'arriver à une meilleure compréhension du mécanisme du vieillissement après trempe α d'alliages fer-carbone, par une étude systématique de l'effet de la teneur en carbone en solution solide et de la température de vieillissement. Nous avons utilisé surtout la méthode de frottement interne, qui permet d'étudier la cinétique de la précipitation. En effet, cette méthode permet de mesurer la quantité des éléments interstitiels carbone ou azote en solution solide dans le fer α et n'est pas sensiblement affectée par la présence de précipités de carbures ou de nitures, comme c'est le cas, par exemple, pour la résistivité électrique, ou de la mesure de la force coercitive.

Des résultats antérieurs obtenus par cette méthode ont montré certaines anomalies qu'il nous a paru intéressant de vérifier. Nous avons complété les essais de frottement interne par des essais de traction et par des observations

au microscope électronique en utilisant seulement des alliages fer-carbone : la teneur en carbone de ces alliages variait de 0,005 à 0,022 % environ. Pour les essais de vieillissement, nous avons utilisé toujours le même traitement de trempe préalable à partir du domaine α . La précipitation du carbone a été suivie à des températures de vieillissement allant de 23 °C à 250 °C.

Le plan que nous avons adopté pour la présentation de ce travail est le suivant. Au chapitre I, nous présentons une étude bibliographique sur la précipitation du carbone et de l'azote après trempe α , telle qu'elle peut être étudiée par des mesures du frottement interne. Cette revue sert en quelque sorte de base au travail expérimental dont les conditions sont précisées au chapitre II. Les résultats expérimentaux sont exposés aux chapitres III et IV. Dans le chapitre III, nous décrivons les essais qui ont permis de préciser les conditions d'utilisation de l'appareil de frottement interne (effets de l'amplitude de la déformation, du traitement thermique, etc.). Dans le chapitre IV, nous donnons les résultats relatifs à l'étude de la cinétique de la précipitation du carbone à partir de mesure de frottement interne surtout, mais aussi à partir de mesures des caractéristiques mécaniques et d'observations par microscopie électronique. Enfin, la discussion de ces résultats et la conclusion constituent le chapitre V.

CHAPITRE PREMIER

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Application du frottement interne à l'étude de la précipitation après trempe des éléments en insertion, carbone et azote, dans le fer alpha

I. — INTRODUCTION

Snoek¹ a le premier montré que le phénomène du trainage élastique et de l'amortissement des oscillations d'une éprouvette de fer étant dû à la présence de carbone ou d'azote en solution solide. Il a pu observer, en fait, que l'intensité du phénomène était directement proportionnelle à la quantité de ces éléments en insertion dans le réseau du fer α .

Par la suite, plusieurs chercheurs, notamment Fast², Dijkstra³ et Wert⁴ ont montré

que la hauteur du pic de frottement interne dans le fer α ne dépend pratiquement que de la quantité d'éléments en insertion (carbone ou azote) dans la solution solide, et que ceux-ci cessent de contribuer au frottement interne lorsqu'ils ont précipité. Ainsi, la mesure de la hauteur du pic de frottement interne s'est avérée une excellente méthode pour l'étude de la cinétique de précipitation des éléments en insertion dans le fer α , après trempe ou après écrouissage. Comme l'a fait remarquer Wert⁴, le frottement interne n'est pratiquement pas affecté par la présence des particules pré-

cipitées, alors que les autres propriétés telles que la dureté, le pouvoir thermoélectrique, la résistance électrique et le champ coercitif, sont affectées par la présence de précipités et par l'état de dispersion de ceux-ci.

Au cours de cette étude bibliographique, nous donnerons d'abord quelques considérations théoriques générales sur le phénomène de frottement interne dû à des éléments en insertion dans le fer α , puis nous résumerons brièvement les différents aspects théoriques de la précipitation après trempe. Nous exposerons ensuite les résultats de mesure de frottement interne relatifs à la cinétique de la précipitation du carbone et de l'azote, et nous comparerons ces résultats avec les observations par microscopie électronique et par diffraction des électrons et des rayons X. Nous discuterons finalement de l'influence des éléments de substitution sur la cinétique de précipitation du carbone et de l'azote.

Les conclusions que nous dégagerons de cette revue bibliographique serviront de base à notre étude expérimentale.

II. — CONSIDERATIONS ET INTERPRETATIONS THEORIQUES

1) Frottement interne dû à la présence d'éléments en insertion dans le fer α ; application à l'étude de la précipitation

Le phénomène du frottement interne ou de l'amortissement des oscillations résultant d'une sollicitation cyclique dans le domaine pré-plastique, est une des manifestations du comportement anélastique des métaux. Dans le cas du fer contenant du carbone ou de l'azote en solution solide, Snoek¹ a montré que l'amortissement, comme d'ailleurs le phénomène du trainage élastique (« elastic after effect »), pouvaient être attribués à la diffusion des atomes de ces éléments vers certains sites du réseau rendus préférentiels par la déformation élastique. En effet, cette diffusion produit un terme supplémentaire de déformation, dite anélastique, dont une des composantes n'est pas en phase avec l'effort.

Dans le cas d'une déformation cyclique, la théorie permet d'établir la relation suivante entre l'amortissement exprimé sous la forme du décrétement logarithmique δ , d'une part; la

fréquence angulaire ω ($= 2 \pi f$) des oscillations et la durée moyenne de séjour τ des atomes en insertion dans des sites donnés, d'autre part :

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{n \pi} \ln \left(\frac{A_0}{A_n} \right) = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

où δ est le décrétement logarithmique de l'amplitude initiale A_0 des oscillations libres de l'éprouvette d'essai soumise à une torsion élastique, puis abandonnée à elle-même.

A_n l'amplitude observée après n oscillations.

Δ un paramètre appelé force de relaxation qui est directement proportionnel à la quantité de carbone ou d'azote en solution solide, responsable du processus de relaxation.

Or, la variation du décrétement logarithmique en fonction de la fréquence des oscillations ω et de τ présente un maximum pour $\omega \tau = 1$. C'est ce que l'on appelle pic de relaxation ou pic de Snoek.

Par ailleurs, le temps de relaxation τ est relié à la température par une expression de la forme :

$$\tau = \tau_0 \exp (H/RT) \quad (2)$$

où H est la chaleur d'activation pour la diffusion de l'élément considéré. Il s'ensuit que, pour une fréquence donnée, le frottement interne passe par un maximum quand la température varie, la température de ce maximum étant liée à la chaleur d'activation.

Pour une fréquence des oscillations d'un cycle par seconde, la température du pic de l'azote est de 22 °C, alors que celle du pic du carbone est de 40 °C.

Si le paramètre Δ (équation (1)) caractérisant la hauteur du pic de frottement interne peut être calculé pour un monocristal de fer d'orientation connue par rapport à l'axe de la déformation, il n'en est pas de même pour une éprouvette polycristalline. Dans ce dernier cas, il ne suffit pas en pratique de mesurer le décrétement logarithmique, à la fréquence et à la température correspondant au pic de relaxation dû au carbone ou à l'azote et d'en

* Le fond continu (« background damping ») résulte du frottement externe dû à la résistance de l'air et à l'appareil, de frottements internes dus aux facteurs autres que le déplacement des atomes interstitiels (dislocations, déplacement des parois de Bloch, etc.). Le fond continu est souvent différent d'une éprouvette à l'autre.

déduire le fond continu * pour connaître la quantité d'élément présent en solution solide dans le fer α . En effet, la teneur de cet élément ne peut être connue que par une détermination expérimentale du coefficient de proportionnalité « p » existant entre le frottement interne $Q^{-1}_{\max}$ et la concentration (% en poids) de l'élément en question, obtenue par dosage chimique sur une série d'alliages ayant subi les mêmes traitements mécaniques et thermiques. La présence d'orientations préférentielles dans l'éprouvette, dues par exemple à une texture de laminage, de même que la grosseur des grains, peuvent modifier la valeur de ce coefficient.

D'autre part, dans la mesure où le fond continu dépend peu de l'état du carbone, il est possible de connaître la proportion $W(t)$ de l'élément carbone ou azote en sursaturation qui a précipité au temps t , au moyen de la relation :

$$W(t) = \frac{Q_0^{-1} Q_t^{-1}}{Q_0^{-1} Q_\infty^{-1}} \quad (3)$$

où Q^{-1} indique le niveau du frottement interne correspondant au pic, 0 , t et ∞ se rapportent respectivement au début (immédiatement après trempe), au temps t et à la fin de la précipitation.

En général, pour une concentration et une température de vieillissement données, $W(t)$ varie en fonction de la durée de vieillissement t suivant une loi de la forme :

$$W(t) = 1 - \exp(-t/\gamma)^n \quad (4)$$

où γ et n sont des constantes; γ dépend en première approximation de la sursaturation initiale de l'élément en insertion et de la température de vieillissement; n semble être indépendant de ces facteurs et dépendre surtout des conditions de la précipitation.

Les points expérimentaux relatifs au début et à la fin de la précipitation s'écartent un peu de la droite correspondant à cette équation, mais celle-ci permet cependant une comparaison utile d'un grand nombre de résultats sur un même graphique et décrit bien le phénomène de précipitation à diverses températures de vieillissement.

Pour une concentration donnée de l'élément en insertion, l'énergie d'activation H pour le vieillissement peut être calculée à partir de résultats de mesures effectuées aux tempé-

ratures absolues T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$), au moyen de la relation :

$$H = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_1}{t_2} \quad (5)$$

où les durées de vieillissement t_1 et t_2 correspondent à un même degré d'avancement de la précipitation. Par exemple, on utilise souvent les temps pour lesquels la moitié des atomes en insertion susceptibles de précipiter à la température considérée ont effectivement précipité.

2) Interprétation théorique des phénomènes intervenant dans la précipitation après trempe

Jusqu'à présent, il n'existe pas de théorie complète de la précipitation après trempe des éléments en insertion à partir d'une solution sursaturée de fer α . L'interprétation des résultats expérimentaux (variation isotherme d'une propriété physique du métal en fonction de la durée du vieillissement, examen des particules du précipité par micrographie ou par diffraction) fait appel à des considérations théoriques relatives à la germination et à la croissance des précipités. On suppose souvent, que les germes sont déjà existants au moment où les mesures expérimentales commencent

La décomposition d'une solution solide sursaturée en deux ou plusieurs phases distinctes est régie par la thermodynamique et le mécanisme de cette décomposition dépend de facteurs, tels que l'état physico-chimique de la solution sursaturée, la concentration ou le coefficient d'activité de l'élément en sursaturation, des défauts réticulaires ponctuels ou linéaires, etc.

A) GERMINATION DU PRECIPITE.

D'après Volmer ^{5, 6}, la vitesse de formation des germes N peut être représentée par le produit de deux termes qui sont fonctions de la température :

$$N = D \cdot S \quad (6)$$

où D représente le coefficient de diffusion dont la variation avec la température peut être exprimée par la relation bien connue :

$$D = \exp(-H/RT) \quad (7)$$

et S est un facteur statistique qui peut être

exprimé en fonction de la température de la manière suivante :

$$S = \exp \frac{-T_0}{T (T_0 - T)^2} \quad (8)$$

où T_0 est la température pour laquelle la limite de solubilité est égale à la concentration de l'alliage considérée;

T_0 une fonction de la chaleur de dissolution du germe, de la géométrie du germe et de la tension interfaciale germe-matrice;

et T la température du vieillissement.

L'équation (8) montre que la vitesse de germination N tend rapidement vers zéro lorsque la température T s'approche de T_0 , puisque S tend vers zéro. Cependant, pour T constant, le facteur statistique S est une fonction croissante de T_0 , donc de la concentration en élément en insertion. D'autre part, le terme D est d'autant plus important que la température T est élevée.

Comme nous le verrons plus loin, la théorie de Volmer a permis à Dijkstra⁶ d'expliquer certains de ses résultats relatifs à la précipitation de l'azote dans le fer α .

Wert⁷ a supposé que presque tous les germes aptes à la croissance sont présents immédiatement après trempe, ou que si les germes se forment après trempe, par fluctuations de concentration, le temps nécessaire à la germination est très court par rapport au temps nécessaire, par exemple à la formation de 50 % de la précipitation totale. Ceci exclurait ainsi la présence d'une période d'incubation pour la précipitation du carbone et de l'azote. Selon Wert, les germes présents au moment de la trempe pourraient avoir les origines suivantes :

a) Germes formés à température élevée; d'après Fisher, Hollomon et Turnbull⁸ ces germes quoique de dimensions très faibles ont une taille supérieure à la dimension critique à basse température.

b) Les tensions de trempe ou les imperfections du réseau, telles que les lacunes.

c) Des atomes étrangers ségrégés ou sous forme de précipité.

Rôle des dislocations.

Plusieurs chercheurs ont supposé que les dislocations dans le métal peuvent agir comme sites de la germination d'une nouvelle phase,

notamment dans le cas de la précipitation du carbone.

Cahn⁹ fait intervenir pour la germination d'une nouvelle phase sur une dislocation, le paramètre α défini de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{b^2 f \mu}{2 \pi^2 \gamma^2 (1 - \nu)} \quad (9)$$

où μ est le module élastique de cisaillement ($\sim 8,3 \times 10^{11}$ ergs/cm² pour le fer α);

b le vecteur de Burgers de la dislocation;

ν le rapport de Poisson ($\sim 0,28$);

f l'énergie libre de volume pour la formation d'une nouvelle phase (positive quand la phase est stable);

Et γ la tension interfaciale entre la matrice et la nouvelle phase.

L'analyse mathématique de Cahn indique que l'effet catalyseur des dislocations sur la germination d'une nouvelle phase augmente avec le paramètre α . Puisque ce paramètre est proportionnel à b^2 , les dislocations qui possèdent un vecteur de Burgers élevé favorisent la germination. De même, une augmentation de l'énergie f et une diminution de l'énergie interfaciale γ favorisent la germination.

Kunz¹⁰ de même que Doremus^{11, 13} ont suggéré qu'après trempe, les atomes de carbone « ségèrent » le long des dislocations suivant le mécanisme d'ancrage décrit par Cottrell et Bilby¹². Kunz a observé pour des fils mono et polycristallins de fer, contenant entre 0,005 et 0,008 % de carbone, une baisse de frottement interne de l'ordre de 40 % après seulement quinze heures de vieillissement à la température ambiante. Cette baisse du frottement interne était accompagnée d'une augmentation de la limite élastique avec apparition progressive d'une limite élastique supérieure nette, ce qui pouvait indiquer qu'il s'agissait bien d'un ancrage des dislocations.

Contrairement à Kunz, Doremus pense que la germination d'une nouvelle phase résultant d'un tel mécanisme se produit dans un temps très court, avant toute baisse appréciable du frottement interne. Ainsi, la ségrégation du carbone le long des dislocations n'intéresserait qu'une faible quantité de carbone par rapport à la concentration totale en solution solide. L'apparition d'un premier précipité se produirait lorsque certains germes ont atteint une dimension critique, à la suite de fluctua-

tions de concentration le long des lignes de dislocations.

Les observations, par microscopie électronique, de Doremus et Koch¹³, de Smith¹⁴, et plus récemment de Leslie¹⁵, montrent que les particules de carbure apparaissent soit le long des lignes de dislocations, soit ailleurs dans la matrice.

La germination dans le premier cas paraît se faire dès le début du vieillissement, non pas d'une manière uniforme, mais plutôt en de petits endroits isolés le long des lignes de dislocations¹⁵. Il semble, par contre, que la germination dans la matrice soit moins rapide. D'après Leslie, elle se ferait sur des lacunes individuelles ou de petits groupes de lacunes provenant de la trempe.

Les observations de Leslie montrent encore que la nature des sites de germination (dislocations, lacunes, etc.) ne semble pas influencer les plans cristallographiques le long desquels apparaissent les carbures. Comme nous le verrons plus loin, le premier carbure (métastable) se forme le long des plans $\{100\}_a$ alors que la cémentite Fe_3C apparaît le long des plans $\{110\}_a$.

B) CROISSANCE DES GERMES

Les théories de la croissance des précipités d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée d'éléments en insertion, admettent que la croissance est limitée par la diffusion de ces éléments de la matrice vers les germes. Les différentes équations de diffusion appliquées jusqu'ici à la croissance des précipités diffèrent entre elles selon que l'on a tenu plus ou moins compte des facteurs suivants :

— état de dispersion du précipité dans la matrice;

— espacement relatif des particules par rapport à leur dimension et interaction des particules au fur et à mesure que la matrice s'appauvrit en élément d'insertion.

a) Théorie de Wert et Zener.

Wert et Zener^{16, 17} ont déduit de leurs résultats expérimentaux (obtenus par mesure du frottement interne) une expression pour la croissance des germes qu'ils ont appliquée dès le début de la précipitation, puisqu'ils ont admis que tous les germes du précipité sont

présents au moment où commencent les premières mesures. Au début de la précipitation, les résultats pour le carbone et l'azote peuvent être représentés par la relation :

$$W(t) = k t^n \quad (10)$$

où $W(t)$ représente la quantité de précipité formé au temps t ; $W(t)$ peut être obtenu à l'aide de l'équation (3).

k et n sont des constantes; n représente la pente des courbes $\log W(t)$ en fonction de $\log t$.

Or, Wert¹⁸ a obtenu pour le coefficient n des valeurs variant entre 1,2 et 1,7 pour des températures de vieillissement comprises entre 37 °C et 312 °C, soit une valeur moyenne de 1,45 ou environ 3/2 pour le carbone. Pour l'azote, la valeur moyenne de n est voisine de 5/2. Wert et Zener ont pensé que la valeur du coefficient n pouvait donner une indication sur la forme des particules précipitées. En effet, d'après une analyse de Zener, le volume d'une sphère croissant dans une matrice de dimension infinie est proportionnel à $(t - t_0)^{3/2}$, t_0 étant le temps nécessaire à la formation du germe. Pour une particule affectant la forme d'une plaquette, le volume est proportionnel à $(t - t_0)^{5/2}$ *. Ils en ont conclu que les précipités, dans l'alliage fer-carbone, doivent être sphériques, puisque le coefficient n atteint une valeur moyenne d'environ 3/2, et qu'ils doivent dans l'alliage fer-azote avoir la forme de plaquettes. Or, jusqu'à présent, il n'a pas été prouvé expérimentalement de façon certaine que les précipités, dans un alliage fer-carbone, possèdent une forme sphérique, malgré les observations de Radavich et Wert¹⁹ à ce sujet.

Au fur et à mesure que la précipitation progresse, l'équation (10) devient de moins en moins valable. Ceci serait dû, d'après Wert et Zener, à l'interférence entre des particules voisines du précipité : les régions décarburées se trouvant autour des particules précipitées se rejoignent, limitant ainsi l'apport du carbone vers les plus grosses particules. Wert et

* Pour une sphère, le rayon croît comme $(t - t_0)^{1/2}$; donc le volume est proportionnel à $(t - t_0)^{3/2}$. Pour une longue tige cylindrique, le rayon d'une section circulaire croît comme $(t - t_0)^{1/2}$ et la longueur augmente uniformément avec le temps; donc le volume croît comme $(t - t_0)^{4/2}$. Pour un disque mince, l'épaisseur varie comme $(t - t_0)^{1/2}$ et le rayon comme $(t - t_0)$; ainsi le volume du disque croît comme $(t - t_0)^{5/2}$.

Le tableau I représente un ensemble des valeurs du coefficient n de l'équation (4), pour différentes concentrations en carbone et températures de vieillissement. Le résultat obtenu par Doremus, relatif à la variation de n en fonction de la température de vieillissement, pour un alliage dont la teneur en carbone est voisine de la solubilité maximale en phase α , a été discuté par cet auteur et plus récemment par Leslie¹⁵ qui ont fait intervenir une évolution dans les conditions de germination.

L'augmentation du coefficient n quand la température décroît, et qui est importante, surtout à partir de 60 °C, doit être attribuée, selon Doremus, à un changement du processus de germination, pouvant donner lieu à des germes de dimension, de forme et d'état de dispersion différents. Aux températures inférieures à environ 60 °C, il interviendrait des sites de germination autres que les dislocations. Leslie¹⁵ a précisé, grâce à des examens par transmission de lames minces, que la germination en dehors des dislocations peut se produire à des températures de vieillissement aussi élevées que 200 °C, mais que celle-ci devient prédominante lorsque la température décroît. Donc, d'après Leslie, le changement dans la vitesse de précipitation apparaissant en dessous d'environ 60 °C ne serait pas dû à l'apparition d'un nouveau processus de germination, mais à une augmentation de la proportion des atomes de carbone qui précipitent dans la matrice par rapport à ceux qui apparaissent sur les dislocations. Les observations de Leslie montrent bien qu'aux températures de vieillissement élevées (~ 200 °C), les carbures formés sur les dislocations croissent aux dépens des autres carbures, alors qu'aux basses températures, les carbures dans la matrice croissent plus rapidement que ceux formés sur les dislocations.

Cependant, jusqu'ici, les résultats des mesures de la cinétique de précipitation par frottement interne ne semblent pas permettre de distinguer les cas où la germination se fait sur les dislocations, de ceux où il y a à la fois germination sur les dislocations et ailleurs dans la matrice.

**

Il n'existe pas encore de théorie satisfaisante de la précipitation après trempe, même dans le cas d'alliages fer-carbone et fer-azote. Une des difficultés principales peut être attribuée au fait que la formation des germes en fonction du temps et leur croissance obéissent à des lois différentes, et qu'il n'est pas facile de séparer expérimentalement les deux phénomènes.

III. — ENSEMBLE DES RESULTATS expérimentaux

1) Alliages fer-carbone

A) VITESSE DE LA PRECIPITATION

a) Influence de la concentration en carbone

Il semble bien établi que pour une température constante de vieillissement, la vitesse de précipitation (définie par $\frac{dW}{dt}$) augmente avec la concentration en carbone. Il est important de noter, cependant, que les différents résultats publiés jusqu'à présent ne sont pas toujours comparables entre eux, car les conditions expérimentales ne sont pas identiques. La plupart des études ont été faites avec du fer contenant moins de 0,025 % de carbone environ*, mais pour des températures de vieillissement souvent différentes. L'augmentation de la vitesse de précipitation avec la concentration est attribuée, par Doremus, à l'influence de celle-ci sur le nombre de germes.

b) Influence de la température de vieillissement

Les résultats de mesure de frottement interne indiquent que pour une concentration donnée en carbone, la vitesse de précipitation augmente avec la température de vieillissement. De plus, la précipitation du carbone semble se produire en une seule étape, comme l'indique l'abaissement plus ou moins rapide de la hauteur du pic de frottement interne jusqu'à un très bas niveau à peu près constant. Les résultats de Kunz, dont nous avons parlé dans la section II-2-A font cependant exception, et l'on peut se demander s'il n'en est pas de même pour certaines conditions de vieillissement pour lesquelles se produit un changement dans le mécanisme de la germination, ou bien apparaît un carbure métastable.

D'autre part, pour une température donnée de vieillissement, il semble, d'après les observations au microscope électronique de Leslie et al.²⁴ et Rickett et Kristufex²⁵, que la précipitation isotherme est plus rapide lorsque la trempe est d'abord effectuée à la température ambiante plutôt qu'à la température de vieillissement. De même, les mesures de frottement interne de Wert¹⁸ indiquent que la précipitation à 50 °C est plus rapide quand l'éprou-

* Soit à peu près la quantité maximale de carbone soluble en phase α , à la température de l'eutectique (723 °C). Pitsch et Lücke²³, notamment, ont montré que, pour des teneurs en carbone supérieures à environ 0,020 %, le frottement interne Q^{-1} n'augmente que très faiblement avec la concentration en carbone.

vette est d'abord maintenue à 27 °C pendant quelque temps; ceci serait dû à la formation d'un plus grand nombre de germes à 27 °C qu'à 50 °C. Cependant, Doremus¹¹ n'a pas observé cet effet.

c) Influence du traitement thermique préalable

Quelques résultats de Collette²⁶ sur un alliage fer-carbone contenant moins de 0,009 % de carbone portent à croire que l'évolution isothermique à 26 °C du frottement interne peut être modifiée, suivant que la température de trempe est supérieure ou inférieure à la température de solubilité limite du carbone dans le fer α .

d) Influence de la grosseur des grains

Il n'existe que très peu de résultats sur l'influence de la grosseur des grains de fer α sur la vitesse de précipitation du carbone après trempe. Les premiers essais de Seeman et Dickenscheid²⁷, utilisant la méthode de conductibilité électrique, ont montré que par vieillissement à 75 °C et 90 °C après trempe d'un alliage fer-carbone contenant 0,04 % de carbone, l'évolution en fonction du temps est plus lente pour des éprouvettes à gros grains que pour des éprouvettes à grains fins. Cependant, une étude plus récente de Dickenscheid²⁸ semble indiquer que le temps nécessaire à la formation d'une certaine quantité de précipités, par vieillissement après trempe effectuée à 90 °C, est d'environ 20 % plus court dans le cas d'éprouvettes à gros grains. D'autre part, d'après Kunz¹⁰, l'évolution isotherme (25 °C) du frottement interne après trempe à partir de 700 °C est la même pour des monocristaux et des éprouvettes polycristallines.

Seeman et Dickenscheid²⁹ pensent que la taille du grain n'a pas une influence immédiate sur la cinétique de la précipitation après trempe, tant que les températures et durées de vieillissement sont telles que les distances parcourues par les atomes de carbone restent inférieures au diamètre moyen des grains. Ainsi la quantité de sites où dans la matrice la ger-

mination peut se produire, paraît être le facteur influant le plus sur la vitesse de précipitation.

B) MORPHOLOGIE ET NATURE DES CARBURES PRÉCIPITÉS

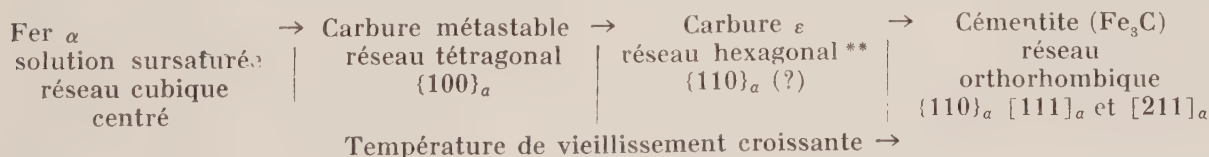
Jusqu'à ces dernières années, les observations par microscopie électronique relatives à la forme des carbures précipités étaient très variées et souvent contradictoires. De plus, les températures et durées de vieillissement donnant lieu, d'après les mesures de frottement interne, à une précipitation complète, ne correspondent pas toujours à celles déduites des observations micrographiques. Récemment, cependant, la technique d'observation par transmission de lames minces (de 1 000 à 1 500 Å d'épaisseur) au microscope électronique a permis d'étudier des modifications structurales au tout début du vieillissement. Des précisions ont ainsi été apportées sur les conditions de germination et de croissance des phases qui apparaissent au cours du vieillissement.

Par ailleurs, si la difficulté d'identification des phases précipitées persiste, la combinaison des méthodes d'analyse par diffraction des électrons ou des rayons X et des méthodes d'observation par microscopie électronique permet d'établir une meilleure corrélation avec les résultats des mesures de frottement interne.

Le tableau II donne un ensemble des principaux résultats relatifs à la forme et à la nature des phases précipitées au cours du vieillissement après trempe d'alliages fer-carbone.

Les formes généralement observées pour les précipités sont celles de plaquettes se ramifiant parfois comme des dendrites. Mais il ne semble pas que les précipités puissent avoir les formes à peu près sphériques signalées par Radavich et Wert¹⁰.

En ce qui concerne la nature des phases précipitées, il semble que l'on puisse représenter la précipitation du carbone en trois étapes distinctes, suivant le schéma ci-dessous * :



* Ce schéma est analogue à celui qui correspond à la décomposition de la martensite³⁵, avec cette différence que la ferrite sursaturée se décompose plus rapidement que la martensite. D'après Tsou, Nutting et Menter³⁰, ceci peut être attribué au plus grand nom-

bre de sites du réseau ferritique disponible pour la diffusion du carbone.

** La formule stœchiométrique, de même que la structure exacte du carbure ϵ , ne sont pas connues³⁶.

TABLEAU II

Résumé des différents résultats relatifs à la forme et à la nature des phases précipitées au cours du vieillissement après trempe α d'alliages fer-carbone

CONCENTRATION en carbone % en poids	VIEILLISSEMENT		PHASE PRÉCIPITÉE		% de précipitation d'après mesure de frottement interne	RÉFÉRENCE
	Temp. °C	Durée	morphologie	Structure		
0,019 0,02 0,015	300- 312	20" à 25'	précipités ponctuels (sphériques)	cémentite (?)		Radavich et Wert ²⁹
0,026	100	16 h	(plaquettes); diamètre/épaisseur $\approx$ 4-6	carbure ϵ (D. E.)		Tsou, Nutting et Menter ³⁰
	200	15 h	précipitation préférentielle aux sous-joints (plaquettes)	»		
0,015	300 jus- qu'à 600		croissance préférentielle aux joints de grains; dimi- nution de la dimension et du nombre de particules dans les grains et sous- joints	cémentite (D. E.) film de cémentite		
0,02	150	16- 17 h	(plaquettes); précipité co- hérent sur 3 plans {100} α diamètre/épaisseur $\sim$ 25			Pitsch ³¹
	150	16- 17 h		carbure ϵ		Pitsch et Schrader ³²
	200	500 h	(dendrites)	carbure ϵ cémentite		
	154	{ 30' 12 $\frac{1}{2}$ h	(plaquettes); film non iden- tifié aux sous-joints	carbure ϵ (D. E.) cémentite (D. E.)		Lagergerg et Lement ³³
0,01 (fer armco & fer de fusion sous vide)	200	2 h		cémentite (D. E.)		Boswel ³⁴
$\geq$ 0,014	150- 260		(dendrites); persistant jus- qu'à 524 °C (dendrites et plaquettes); lorsque la trempe est ef- fectuée immédiatement à la température de vieil- lissement; la forme de plaquette prédominant surtout au delà de 315 °C	cémentite		Leslie Fisher et Sen ²⁴
0,016	120	4 h	(plaquettes); dans la ma- trice et aux sous-joints, diamètre/épaisseur $\sim$ 15; espacées d'env. 1 000 Å	réseau té- tragonal	40 %	Doremus ¹¹
		$\geq$ 4 h		carbure ϵ ou cé- mentite (?)	90 %	Doremus et Koch ¹³

(D. E.) Diffraction des électrons. - (?) Non vérifié.

TABLEAU II (suite)

CONCEN- TRATION en carbone % en poids	VIEILLISSE- MENT		PHASE PRÉCIPITÉE		% de pré- cipitation d'après mesure de frottement interne	RÉFÉRENCE
	Temp. °C	Durée	morphologie	Structure		
Ferrovac « E » refondu sous vide + 0,02 % C (?)	brut de trempe		(examen par transmission de lames minces)			Smith ¹⁴
	100	2 à 5 mn	pas de précipité; lignes et boucles de dislocations			
			petits disques ou boucles ($d \sim 200 \text{ Å}$) sur des plans $\{100\}_\alpha$ préférentiellement le long des lignes de dis- locations			
		≈ 30 mn	apparition probable des premières plaquettes de précipité			
		jusqu'à 100 h	croissance des plaquettes formées aux dislocations sur les plans $\{100\}_\alpha$			
	200	10 à 20 s	petites plaquettes le long des dislocations et dans la matrice, sur les plans $\{100\}_\alpha$			
		1 $\frac{1}{2}$ h	(dendrites) sur les plans $\{110\}_\alpha$ le long des direc- tions $[111]_\alpha$ et $[211]_\alpha$ germinées à l'endroit du premier précipité	cémentite		
		5 h	croissance de la cémentite aux dépens du premier précipité			

(D. E.) Diffraction des électrons. - (?) Non vérifié.

Comme l'indique le tableau II, les températures et durées de vieillissement pour lesquelles les diverses phases précipitées ont été observées varient appréciablement d'un travail à l'autre. Il n'est pas exclu que les variations de concentration en carbone, de même que des différences dans le degré de pureté des alliages, puissent expliquer, dans certains cas, ces variations.

Notons qu'un autre carbure métastable ayant une formule stoechiométrique voisine de Fe_2C et cristallisant dans le système orthorhombique ³⁷ a d'abord été observé par Hagg ³⁸, puis récemment par Greday ³⁹. Dans ce dernier cas cependant il paraît important de mentionner que la teneur initiale en carbone des maté-

riaux utilisés était de l'ordre de 0,035 à 0,043 %, teneur supérieure à la limite de solubilité du carbone dans le fer α à 720 °C, température à partir de laquelle la trempe a été effectuée.

Les observations de Smith ¹⁴ indiquent que la croissance de la cémentite sous la forme « dendritique » se fait au détriment d'un premier précipité non identifié qui se redissout presque complètement après cinq heures de vieillissement à 200 °C. La cémentite croît sur les plans $\{110\}_\alpha$ le long des directions $[111]_\alpha$ et $[211]_\alpha$, ce qui confirme ainsi les angles de 70° 32' mesurés par Leslie et al. ²⁴ pour les axes des branches du précipité de forme dendritique.

C) CHALEUR D'ACTIVATION POUR LA PRECIPITATION DU CARBONE

Si la croissance des particules de carbures qui précipitent, à partir de germes dans une solution sursaturée de fer α , est entièrement contrôlée par la diffusion des atomes de carbone dans la matrice, la chaleur d'activation pour cette précipitation doit être égale à celle relative à la diffusion du carbone dans la ferrite. Wert⁴⁰ a pu montrer que les coefficients de diffusion déterminés par des méthodes de relaxation (trainage élastique, pic de frottement interne) à des températures comprises entre -35°C et $+125^{\circ}\text{C}$, et à partir de courbes de précipitation obtenues à des températures de 100°C et 150°C , conduisaient à la même valeur de 20,1 kcal/mole pour l'énergie d'activation, qui est donc celle relative à la diffusion du carbone.

Rappelons que la méthode de mesure de la chaleur d'activation, à partir des courbes de précipitation, utilisée par Wert⁴⁰, puis par Doremus⁴¹, consiste essentiellement à commencer le vieillissement à une température T_1 , puis à le poursuivre à une température différente, T_2 . L'hypothèse de base est que le rapport des vitesses de précipitation aux deux températures T_1 et T_2 est proportionnel au rapport des coefficients de diffusion à ces températures. Elle suppose que le nombre de particules de carbure demeure constant pendant la précipitation et exclut donc la possibilité d'une germination continue au cours de la précipitation telle que celle supposée par Wepner⁴².

Utilisant cette méthode, Doremus^{11, 41} a trouvé pour la précipitation du carbone dans le fer α , une énergie d'activation de $17,1 \pm 0,5$ kcal/mole. Il a observé que cette valeur était constante, dans les limites des erreurs expérimentales, pour des températures de vieillissement comprises entre 0°C et 170°C , pour des échantillons déformés jusqu'à 4 % et pour différentes concentrations en carbone. Cette valeur est donc notablement plus faible que celle trouvée par Wert, mais assez voisine de celles obtenues par ce même auteur dans un travail antérieur¹⁸ qui étaient de $17,5 \pm 1,7$ kcal/mole et $19,8 \pm 0,4$ kcal/mole.

Doremus⁴¹ a analysé les raisons probables pour lesquelles les valeurs mesurées de l'énergie d'activation pour la précipitation étaient relativement faibles. Ce sont les suivantes :

a) Variation avec le degré de précipitation de la température du pic de frottement interne, pour une fréquence constante des oscillations.

b) Diffusion par « courts-circuits » du carbone aux joints des grains.

c) Présence des dislocations accélérant la diffusion.

d) Présence de défauts ponctuels provenant de la trempe.

Cependant, d'après Doremus, aucun de ces effets ne permet d'expliquer d'une façon satisfaisante la différence entre les valeurs de l'énergie d'activation pour la précipitation et pour la diffusion du carbone. Il ne faut cependant pas oublier l'hypothèse relative à la germination⁴⁰ que nécessite le calcul de l'énergie d'activation apparente relative à la précipitation.

2) Alliages fer-azote

A) VITESSE DE LA PRECIPITATION

a) Influence de la concentration en azote.

Comme dans le cas de la précipitation du carbone, la vitesse de précipitation de l'azote au cours d'un vieillissement après trempe, est d'autant plus rapide que la concentration d'azote en solution solide est élevée; voir figure 1. Dijkstra⁶, a essayé d'expliquer cet effet à l'aide de la théorie de germination de Volmer (voir page 120). Le terme « T_e » de l'équation 8 étant une fonction croissante de la concentration, il en résulte une augmentation du facteur statistique S , donc de la vitesse de germination.

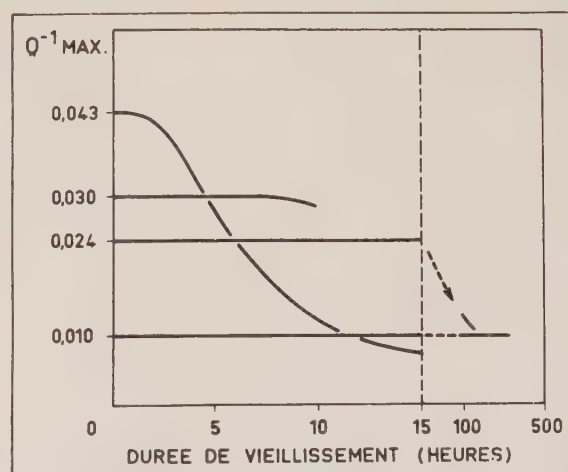


FIG. 1

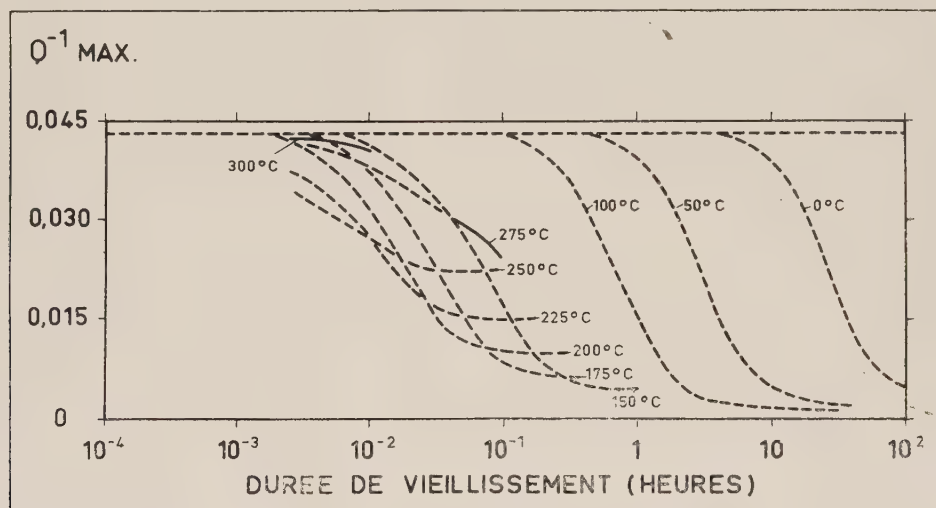
Influence de la concentration initiale en azote sur la vitesse de précipitation de l'azote après trempe à la température du pic de l'azote (ambiante).

(D'après L. J. Dijkstra.)

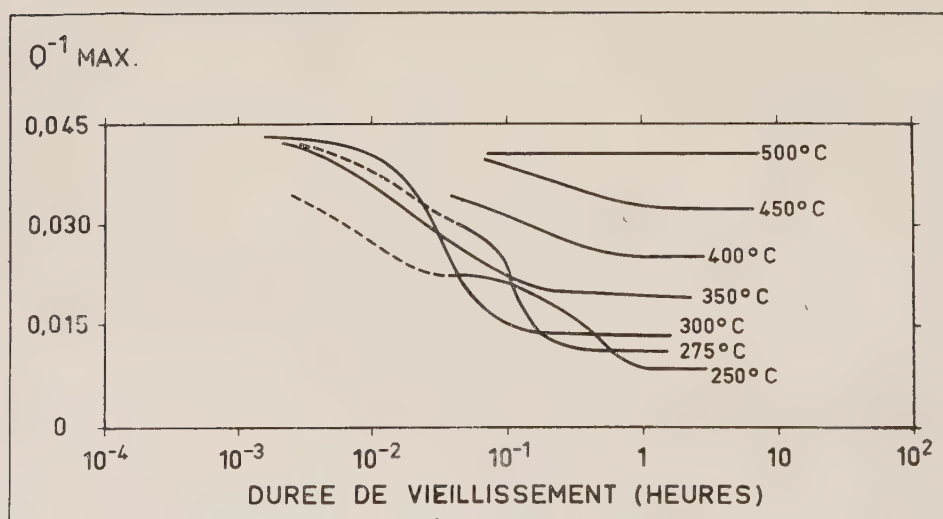
b) Influence de la température de vieillissement

Les résultats les plus complets obtenus par frottement interne en ce qui concerne l'influence de la température sur la cinétique de la précipitation de l'azote sont ceux de Dijkstra⁶. Ces résultats, pour une concentration en azote d'environ 0,04 %, sont représentés sommairement sur les figures 2 a et 2 b. Des résultats analogues ont été obtenus pour une concentration en azote d'environ

0,02 %. Pour des températures voisines de 250 °C, la précipitation se fait en deux stades successifs; le premier stade prédomine à des températures inférieures à 250 °C, alors que le second devient plus important à des températures supérieures à 250 °C. L'état stationnaire ou quasi stationnaire qui correspond au palier des courbes de précipitation serait dû à la présence d'une phase Fe-N, intermédiaire, et la valeur de Q^{-1} correspondante représenterait la solubilité de l'azote dans le fer α en équilibre avec cette phase.



a



b

FIG. 2

Evolution du frottement interne (mesure à la température du pic de l'azote $\sim$ ambiante) pour différentes températures de vieillissement après trempe, et pour une teneur en azote d'environ 0,040 %. (D'après L. J. Dijkstra.)

TABLEAU III

Résumé des différents résultats relatifs à la forme et à la nature des phases précipitées au cours du vieillissement après trempe α d'alliages fer-azote

CONCENTRATION initiale en azote. (%) en poids)	VIEILLISSEMENT		PHASE PRÉCIPITÉE		% de précipitation d'après mesures de frottement interne	RÉFÉRENCE
	T °C	Durée	morphologie	structure		
> 0,04	> 315	> 1'	(plaquettes)			Mehl, Barrett et Jerabek ⁴⁴
~ 0,040	315	≥ 1'	(plaquettes ?)	nitruure métag. (Fe ₁₆ N ₂ ?) Fe ₄ N	20 % (n ≈ 2,45) ≥ 30 % (n ≈ 1,0)	Wert ¹⁸
			(plaquettes) (MO)			
0,02-0,026	149	≤ 5'	(plaquettes) apparaissant le long des plans {100} _a (MO)			
	110	20'			50 %	Wert ⁴³
	250	130'			50 %	
	150	qq. mn		nitruure métag. (Fe ₁₆ N ₂) Fe ₁₆ F ₂ + Fe ₄ N Fe ₄ N		Lageberg et Lement ³³
	260					
	315					
0,05	250	1'	(plaquettes) structure très dispersée mais bien définie			Dijkstra ⁶
			distance moyenne entre les particules ≈ 4 μ; épaisseur moyenne 10 Å (MO)			
		entre 1' et 30'	la distance entre particules augmente			
		≥ 30'	3 orientations différentes des particules {100} _a	Widmanstätten (Fe ₁₆ N ₂) (?)		
		30' et 40'				
		> 1 h	les particules caractéristiques de la première phase ne sont presque plus visibles	apparition d'une nouvelle phase Fe ₄ N (?)		
		> 3 h	seules les plaquettes de la phase stables sont visibles	Fe ₄ N		

(M. O.) Examen par microscopie optique. (?) Non vérifié.

Ces deux stades de précipitation ont également été mis en évidence par Wert^{18, 43} et Wert et Zener¹⁷.

Les courbes des figures 2 a et 2 b montrent de plus que la vitesse de précipitation augmente avec la température jusqu'à environ 250 °C, puis diminue rapidement pour des températures supérieures. Dijkstra a interprété ces résultats de la manière suivante: pour les températures inférieures à environ 250 °C, la vitesse de précipitation serait limitée principalement par la vitesse de diffusion. Au delà de cette température, la vitesse de précipitation serait limitée par la probabilité qu'il y ait des germes d'une dimension telle que leur croissance puisse se produire rapidement (terme S de l'équation 6).

B) MORPHOLOGIE ET NATURE DES NITRURES PRECIPITES

Le premier des stades de vieillissement dont il a été question plus haut correspond à la précipitation d'un composé métastable du type Fe_{16}N_2 sous forme de plaquettes. Ces plaquettes disparaissent ensuite en même temps que se forme un deuxième constituant plus stable Fe_4N lors du deuxième stade.

Le tableau III donne un ensemble des principaux résultats relatifs à la forme et à la nature des phases précipitées au cours du vieillissement après trempe d'alliages fer-azote. Les résultats de Dijkstra résumés dans ce tableau correspondent aux observations représentées sur la figure 3 par les symboles A, B, C et D. D'après Dijkstra, l'aspect micrographique de la phase stable (Fe_4N) diffère de

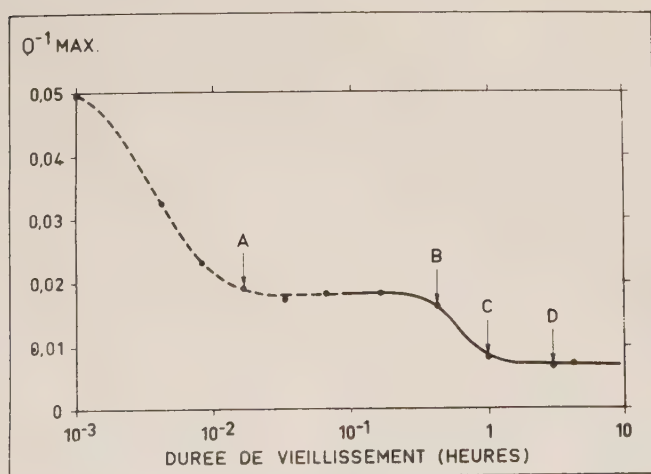


Fig. 3

Précipitation de l'azote par vieillissement à 250 °C.
(D'après L. J. Dijkstra.)

la première phase métastable par le nombre supérieur d'orientations que peuvent avoir les aiguilles ou plaquettes qui la constitue. D'après Mehl, Barrett et Jerabek⁴⁴, les particules de la phase stable Fe_4N précipitent le long des plans $\{210\}_\alpha$, et peuvent donc présenter, sur une coupe micrographique jusqu'à 12 orientations différentes. Dijkstra n'a pas trouvé de relation d'orientation simple entre les deux phases. Il en a conclu que le premier nitrure observé n'est pas un état transitoire intermédiaire de la phase stable Fe_4N . En d'autres termes, il y aurait redissolution de Fe_{16}N_2 et formation de Fe_4N à partir de nouveaux germes.

3) Alliages fer-carbone-azote

L'interprétation des mesures de frottement interne pour un alliage contenant à la fois du carbone et de l'azote présente certaines difficultés. En effet, les températures des pics de frottement interne du carbone et de l'azote sont voisines (22 °C et 40 °C respectivement pour une fréquence de un cycle par seconde), si bien que ces pics empiètent l'un sur l'autre. La courbe expérimentale du frottement interne en fonction de la température peut ne présenter qu'un seul pic global, ou bien deux pics dont les hauteurs ne donnent qu'une indication très approximative de la quantité d'éléments en insertion. Il est toutefois possible de déduire, en première approximation, les hauteurs respectives des pics individuels après trempe en retranchant des valeurs du frottement interne après ce traitement, celles qui sont obtenues après un refroidissement lent (méthode de Koster²¹). Cette méthode utilise le fait que la vitesse de précipitation du carbone est plus rapide que celle de l'azote au cours d'un refroidissement lent, compte tenu des différences de solubilité de ces deux éléments. D'autre part, la méthode analytique de Wepner^{21 bis} permet de déduire la quantité de carbone et d'azote en solution solide à partir d'une seule courbe expérimentale donnant les variations de Q^{-1} en fonction de la température.

La figure 4, due à Koster²¹ représente les courbes de précipitation du carbone et de l'azote à 200 °C, dans un même acier Thomas contenant 0,07 % de carbone et 0,0126 % d'azote, trempé à partir de 680 °C. Koster a montré par micrographies optiques et électroniques, et par mesure du champ coercitif que la précipitation du carbone a pour effet de réduire la taille des nitrures, et de diminuer la vitesse de précipitation de l'azote. De plus,

celle-ci serait d'autant plus faible que la température de trempe est élevée (au-dessus de la température de solubilité maximale de l'azote en phase α , soit 590 °C) ou que la sursaturation en carbone est élevée. On peut résumer ainsi l'interprétation que Koster a donné de ce phénomène. Lors d'un refroidissement lent, la précipitation du carbone se fait surtout sous la forme de cémentite relativement grossière aux joints des grains. Dans ce cas, le nombre

a montré que dans un alliage ternaire Fe-C-N d'égale teneur en carbone et en azote ($\sim 0,015\%$), la vitesse de précipitation de chacun des éléments, après trempe, est sensiblement égale à celle de l'élément qui précipite le plus rapidement lorsqu'il est seul. Ainsi, à la température de vieillissement de 110 °C, un taux de précipitation de 50 % ($t_{50\%}$) est atteint en 50 minutes pour un alliage fer-carbone et en 20 minutes pour un

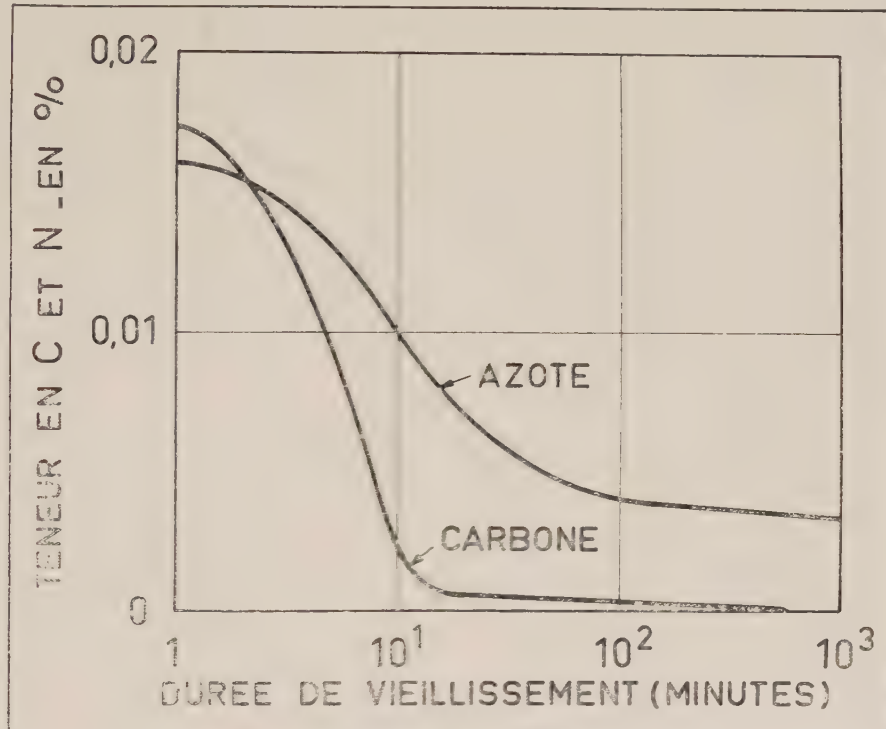


FIG. 4

Evolution, en fonction du temps, de la teneur en carbone et en azote résiduels, d'un acier Thomas trempé à partir de 680 °C, pendant un vieillissement à 200 °C. (D'après W. Koster.)

de germes de nitrure de fer serait déterminé uniquement par la sursaturation en azote. Par contre, la répartition relativement uniforme de particules submicroscopiques de carbure, lors d'un vieillissement après trempe, provoquerait une perturbation du réseau de la matrice, entraînant une augmentation du nombre de germes de nitrures. Cependant, la croissance des germes de nitrures se trouverait alors gênée par les petites particules de carbure et ceci d'autant plus que la sursaturation en carbone est plus grande.

Ces résultats de Koster ne sont pas confirmés par ceux de Wert⁴³. En effet, ce dernier

alliage fer-azote. Le même taux de précipitation est atteint en 20 minutes pour un alliage contenant du carbone et de l'azote en teneurs égales. A la température de 250 °C, c'est le carbone qui précipite le plus rapidement, $t_{50\%} \sim 1$ minute pour l'alliage Fe-C et $t_{50\%} \sim 130$ minutes pour l'alliage Fe-N; dans l'alliage ternaire Fe-C-N, le taux de la précipitation du carbone et de l'azote atteint 50 % en une minute.

Ainsi, la vitesse de précipitation de l'un des deux éléments présents simultanément est influencée par la présence de l'autre, ce qui montre que les conditions de germination et

de croissance des précipités sont modifiées. Mais il faut remarquer que le coefficient de diffusion de chacun des éléments carbone et azote ne paraît pas être modifié par la présence de l'autre élément, car les températures des pics de relaxation individuels sont les mêmes dans un alliage ternaire Fe-C-N et dans des alliages binaire Fe-C et Fe-N^{17, 43}.

D'autre part, d'après Lagerberg et Lement³⁸, la morphologie des précipités est la même, dans des alliages ternaires contenant 0,021 % de carbone et 0,028 % d'azote, ou 0,023 % de carbone et 0,011 % d'azote, et dans les alliages binaires fer-carbone contenant 0,016 % de carbone et 0,011 % d'azote, et fer-carbone contenant 0,084 % d'azote. Ces auteurs ont également étudié par diffraction électronique la structure des précipités formés dans les alliages Fe-C-N, après un vieillissement de 24 heures à 90 °C; ils n'ont pu mettre en évidence la présence d'un précipité, mais après des vieillissements de 4 et 15 heures à 154 °C, ils ont observé des anneaux circulaires continus de faible intensité semblant correspondre au carbonitride ϵ *. De même, après différentes périodes de vieillissement à 205 et 260 °C, seule la présence du carbonitride ϵ peut être décelée. Par contre, c'est la cémentite qui précipite au cours des maintiens isothermes de 5 minutes et de 2 heures à 315 °C, ou de 10 minutes à 365 °C.

IV. — EFFETS DUS A LA PRESENCE D'ELEMENTS DE SUBSTITUTION

La méthode de frottement interne permet d'évaluer l'influence des éléments de substitution sur la cinétique de la précipitation du carbone ou de l'azote. En effet, les modifications éventuelles des caractéristiques (température, hauteur et largeur) du pic de Snoek apportées par la présence d'un élément de substitution permet de connaître l'influence de cet élément sur l'activité thermodynamique et l'énergie d'activation pour la diffusion du carbone ou de l'azote.

1) Alliages fer-carbone

La méthode de frottement interne montre que la présence, dans des alliages fer-carbone, de faibles quantités de manganèse, de molybdène, de nickel et de chrome ne semble pas

* Jack³⁷ a observé la formation d'un carbonitride ϵ au cours du revenu d'une martensite au carbone et à l'azote, et il a suggéré que le carbure ϵ et le nitrure ϵ sont isomorphes.

avoir d'effet notable sur la vitesse de précipitation du carbone. Le vanadium cependant augmente notablement cette vitesse, alors que le phosphore semble la diminuer un peu.

MANGANESE.

Les mesures de frottement interne de Fast et son collaborateur Dijkstra^{2, 45} sur des alliages fer-carbone et fer-carbone-manganèse contenant 0,04 % de carbone et 0,5 % de manganèse ont montré que la température, de même que la largeur du pic d'amortissement dû au carbone, sont comparables dans les deux alliages (voir fig. 5), ce qui signifie que la vitesse de diffusion du carbone n'est pas influencée par la présence de manganèse. La hauteur du pic dû au carbone, dans l'alliage contenant du manganèse, est cependant légèrement inférieure à celle relative à l'alliage sans manganèse, après trempe à partir de 720 °C, de même qu'après vieillissement de 1 heure et 3 heures à 100 °C. Ceci a été observé également par Lagerberg⁴⁶ pour des teneurs en manganèse de 0,52 et 0,83 %. Des

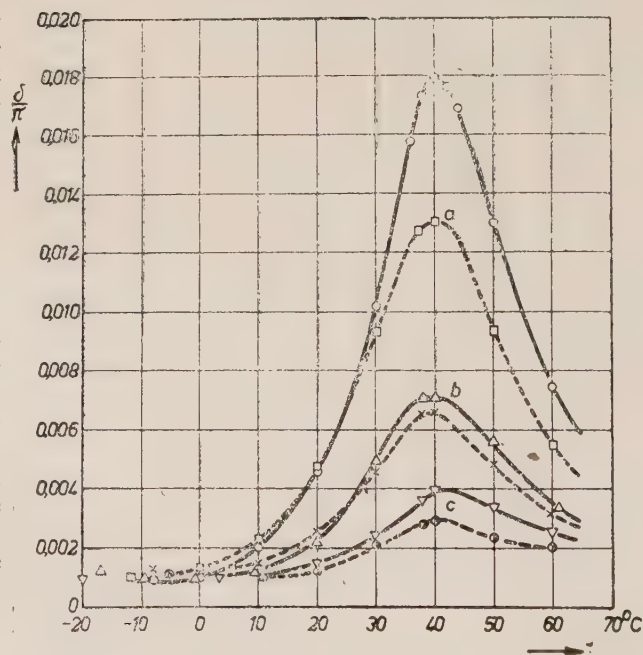


FIG. 5

Amortissement interne du fer α à 0,04 % de carbone (courbes en trait plein) et de fer à 0,5 % de manganèse et 0,04 % de carbone (courbes en pointillés), en fonction de la température. En ordonnée est rapporté le décrément logarithmique δ des oscillations divisé par π , donc l'angle des pertes β . a) Immédiate après une heure à 100 °C, après la trempe; b) après chauffage pendant trois heures à 100 °C. Il se produit une précipitation considérable qui est très peu influencée par le manganèse.

(D'après J. D. Fast et L. J. Dijkstra.)

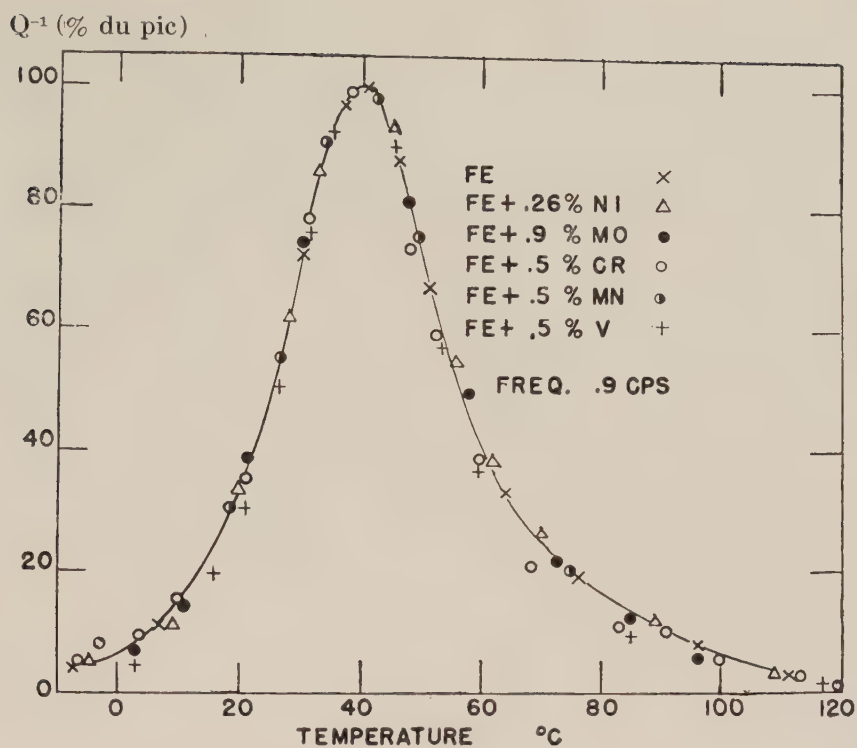


FIG. 6 a

Pic de frottement interne dû au carbone pour les alliages Fe C contenant divers éléments de substitution. (D'après C. A. Wert.)

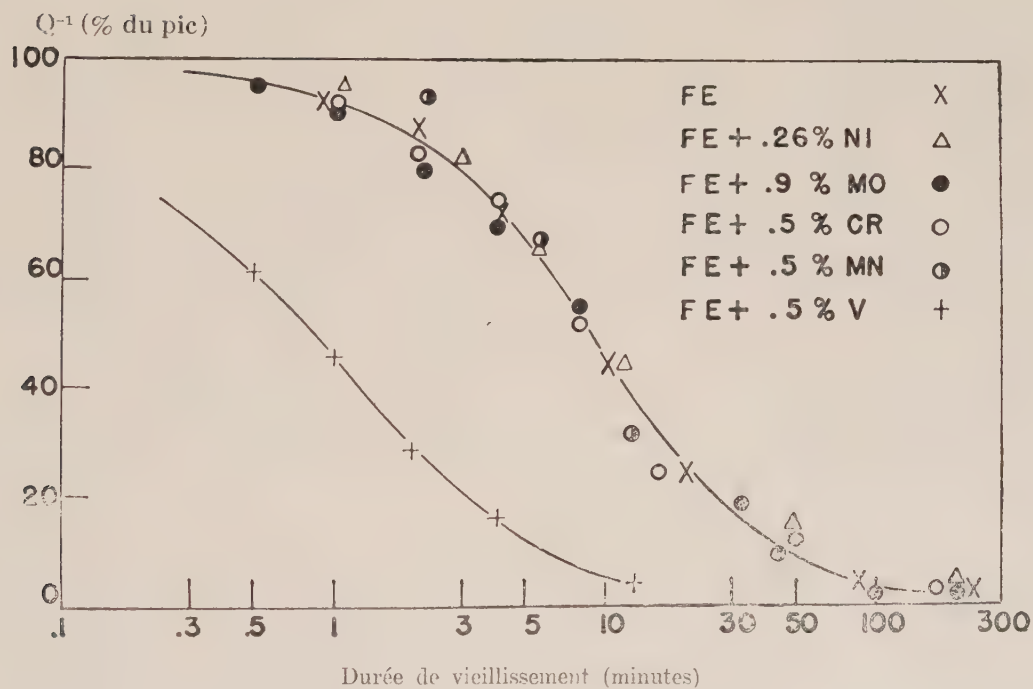


FIG. 6 b

Précipitation du carbone à 150 $^{\circ}\text{C}$ à partir des solutions solides sursaturées d'un alliage Fe-C pur et d'alliages Fe-C contenant divers éléments de substitution. (D'après C. A. Wert.)

résultats analogues obtenus par Wert⁴⁸ à partir d'un alliage pur fer-carbone contenant 0,0145 % de carbone et d'un alliage fer-carbone-manganèse contenant 0,065 % de carbone et 0,5 % de manganèse, trempé à partir de 710 °C, sont représentés sur les figures 6 a et 6 b.

Il semblerait donc, d'après ces résultats, qu'il n'y ait pas d'interaction entre le carbone et le manganèse dans la ferrite, c'est-à-dire que l'activité thermodynamique du carbone ne serait pas modifiée par la présence de manganèse. Mais ceci paraît être en contradiction avec les conclusions d'un travail récent de Leslie¹⁵ : voir tableau II. En effet, la présence de 0,45 % de manganèse dans un alliage fer-carbone-manganèse contenant 0,017 % de carbone a pour double effet d'abaisser notablement la température de vieillissement à laquelle apparaît un carbure métastable (60 °C au lieu de 150 °C dans un alliage fer-carbone contenant 0,014 % de carbone), et la température à laquelle commence dans la matrice, la germination en dehors des dislocations (100 °C au lieu de 200 °C dans l'alliage fer-carbone).

D'après Leslie, ces résultats pourraient être attribués au moins en partie à une diminution par le manganèse du coefficient d'activité du carbone dans la ferrite à la température de mise en solution (730 °C) ce qui entraînerait un changement du degré de sursaturation à la température de vieillissement.

Une autre cause des modifications observées en présence de manganèse pourrait être, d'après Leslie, une variation dans la distribution des sites de germination, dans le cas où la répartition du manganèse dans la matrice ne serait pas homogène.

PHOSPHORE.

Dickenscheid et Seeman⁴⁷ ont montré que pour des teneurs en phosphore comprises entre 0,015 et 0,17 % (dans des alliages fer-carbone contenant de 0,001 à 0,02 % de carbone), la température du pic du carbone reste inchangée. Par contre, la courbe de relaxation à mi-hauteur subit un élargissement dissymétrique vers les températures élevées qui atteignent 5 °C pour la teneur la plus forte en phosphore. De plus, la hauteur du pic diminue quand la teneur en phosphore augmente. Mais ce dernier effet pourrait être lié en partie au moins à une variation de la grosseur des grains d'un alliage à l'autre.

Pour une teneur en phosphore de 0,015 %, cet élément n'a pas d'effet appréciable sur la

cinétique de précipitation du carbone à 120 °C; par contre, la présence du phosphore en teneur égale à 0,17 % semble retarder la précipitation du carbone, mais la dispersion importante des résultats ne permet pas d'apprécier l'importance de cet effet.

NICKEL, CHROME, MOLYBDENE.

Les figures 6 a et 6 b dues à Wert⁴⁸ montrent que la courbe représentant le pic du carbone, ainsi que la courbe * de précipitation du carbone à 150 °C (après trempe à partir de 710 °C) ne sont pas modifiées par la présence de 0,5 % de nickel, de 0,5 % de chrome ou de 0,9 % de molybdène. Les résultats de la figure 6 a indiquent que la vitesse de diffusion du carbone à 40 °C dans le fer α est la même que dans les alliages contenant du nickel, du chrome ou du molybdène.

D'autre part, Collette⁴⁹ a étudié l'influence du molybdène sur la forme du pic du carbone. Pour les trois alliages, dont la compo-

TABLEAU IV
(d'après C. A. Wert)

ALLIAGE	TENEUR en carbone total déterminée par analyse chimique % en poids	FROTTEMENT interne Q^{-1} max
fer	0,0145	0,015
fer+0,5 nickel	0,0305	0,015
fer+0,9 % molybdène	0,027	0,0155
fer+0,5 % chrome	0,0165	0,015
fer+0,5 % manganèse	0,065	0,015
fer+0,5 % vanadium	0,038	0,014

TABLEAU V
(d'après G. Collette)

ALLIAGE	COMPOSITION CHIMIQUE % en poids		
	C	Mo	N
A	0,005	10,2	0,0018
B	0,0075	1,83	0,0018
C	0,0120	3,53	0,0018

* Obtenue à la température du pic du carbone 40 °C, pour une fréquence de 0,9 cycle par seconde).

sition chimique est indiquée au tableau V, les courbes représentant la variation du frottement interne en fonction de la température, obtenues après trempe à partir de 750 °C et quelques heures de vieillissement à 26 °C, présentent deux pics, l'un situé à 26 °C est le pic normal dû au carbone et l'autre, situé à 18 °C serait la conséquence des interactions carbone-molybdène. S'il en est bien ainsi, on peut penser que Wert n'a pas observé de dédoublement du pic parce que le rapport Mo/C de l'alliage qu'il utilisait était plus faible que dans le cas présent (voir tableau IV et V). Mais on peut se demander aussi si le second pic ne serait pas dû à la présence d'azote en faible quantité. En l'absence de molybdène, le pic de l'azote, pour la fréquence utilisée, est situé à 10 °C. Si les atomes d'azote ont une préférence marquée pour le voisinage des atomes de molybdène, le pic dû aux sauts d'atomes d'azote des sites Fe-Mo vers les sites Fe-Fe serait situé à une température supérieure à celle correspondant au pic normal dû aux sauts entre les sites Fe-Fe.

SILICIUM.

Les observations micrographiques de Leslie et al.²⁴ indiquent que la présence de 3,2 % de silicium dans un alliage fer-carbone contenant 0,01 % de carbone a un effet prononcé sur la forme des précipités. Les carbures métastables se forment sur les plans {100}_a comme dans les alliages fer-carbone, mais ils sont plus épais que dans le cas de l'alliage Fe-C et possèdent une forme lenticulaire. Plus récemment, Leslie⁵⁰ a montré que contrairement au manganèse, le silicium en teneur égale à 3,25 % élève considérablement la température de vieillissement à laquelle apparaît le carbure métastable, ainsi que la température à laquelle commence la germination dans la matrice en dehors des dislocations. Ces résultats, d'après Leslie, sont compatibles avec les données de Smith⁵¹ relatives à l'augmentation par le silicium du coefficient d'activité du carbone dans la ferrite.

VANADIUM.

D'après Wert⁴⁸, la présence dans un alliage fer-carbone de 0,5 % de vanadium ne semble pas affecter la vitesse de diffusion du carbone (fig. 6a). Comme la vitesse de précipitation du carbone dans cet alliage à 150 °C est plus grande que dans l'alliage fer-carbone (fig. 6b), Wert pense que la vitesse de germination est plus grande en présence de vanadium.

REMARQUE. — Wert a comparé pour divers alliages Fe-C contenant des additions de Ni, Mo, Cr, Mn et V les teneurs en carbone mesurées par frottement interne après trempe à partir de 750 °C et celles obtenues par analyse chimique. Il remarque que pour l'alliage Fe-C qu'il a utilisé, les chiffres obtenus par ces deux méthodes sont les mêmes. Il pense que pour les autres alliages (sauf peut-être pour celui contenant du nickel), les différences observées peuvent s'expliquer par la présence de carbures non dissous à 710 °C.

2) Alliages fer-azote

La présence d'éléments de substitution dans les alliages fer-azote a généralement pour effet de diminuer plus ou moins la vitesse de précipitation de l'azote. De plus, certains de ces éléments ont un effet prononcé sur les caractéristiques de la courbe de relaxation due à l'azote, vraisemblablement en raison des interactions entre l'azote et les divers éléments en substitution.

MANGANESE.

Les travaux de Fast et Dijkstra⁴⁵ ont montré que la présence de 0,5 % de manganèse dans un alliage fer-azote pur fait passer de 25 à 32 °C la température au pic de frottement interne dû à l'azote, pour une fréquence d'environ un cycle par seconde. De plus, la largeur du pic à mi-hauteur est augmentée d'environ 12 °C (voir fig. 7). Les mesures de frottement interne de Josefsson et Kula⁵² sur des aciers commerciaux décarburés ayant des teneurs différentes en manganèse, en phosphore et en soufre semble confirmer les résultats de Fast et Dijkstra. Fast², de même que Dijkstra et Sladek⁵³, pensent que le pic global observé dans un alliage à 0,5 % de manganèse est la résultante de deux pics: un pic normal (22 °C) dû aux sauts d'atomes d'azote entre les sites Fe-Fe, et un pic anormal (32 °C) dû aux sauts entre un site Fe-Mn et un site Fe-Fe.

Afin d'expliquer ces résultats expérimentaux, Fast a formulé les hypothèses suivantes:

a) A chaque atome de manganèse en solution solide de substitution il correspond 6 sites interstitiels entre cet atome et un atome de fer (voir fig. 8). A ces sites Fe-Mn correspondrait pour l'azote un niveau d'énergie libre plus bas que pour les sites normaux Fe-Fe entre deux atomes de fer. De plus, la probabilité pour que deux atomes de manganèse soient

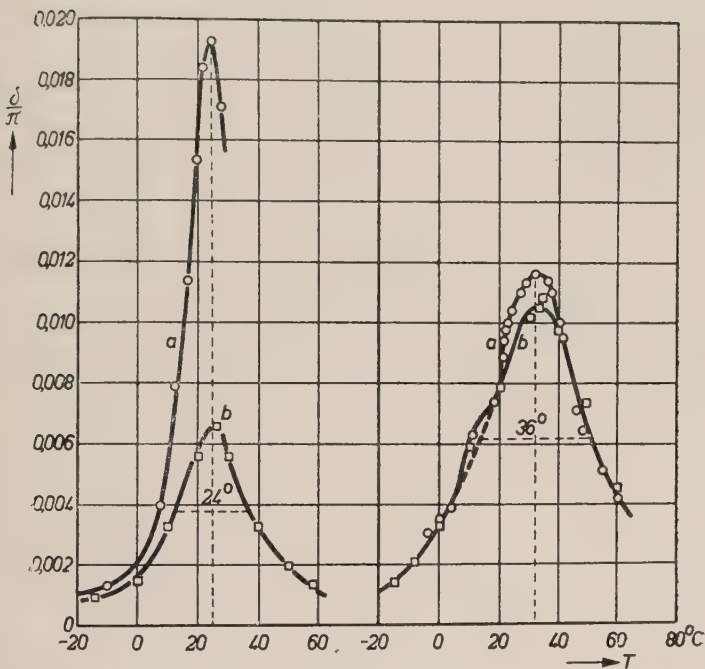


FIG. 7

Amortissement interne du fer à 0,02 % d'azote (à gauche) et du fer à 0,5 % manganèse et 0,02 % d'azote (à droite), en fonction de la température. C'est de nouveau $\delta/\pi = \beta$ qui est rapporté en ordonnées. a) Immédiatement après trempe à 580 °C; b) après trois heures de chauffage à 100 °C, après la trempe. L'alliage à teneur de manganèse n'accuse pour ainsi dire pas de précipitation et donne un maximum d'amortissement déplacé et plus large. L'emplacement des maxima est indiqué par des lignes en pointillés.

(D'après J. D. Fast et L. J. Dijkstra.)

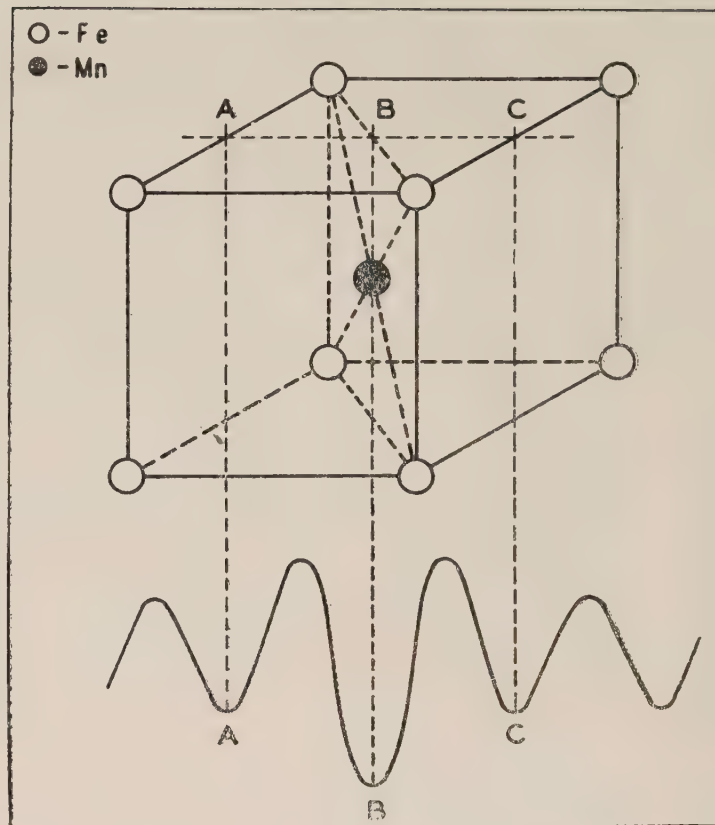


FIG. 8

Modification hypothétique de l'énergie potentielle d'un atome d'azote par la présence d'un atome de manganèse dans le réseau du fer α .

(D'après L. J. Dijkstra et R. J. Sladek.)

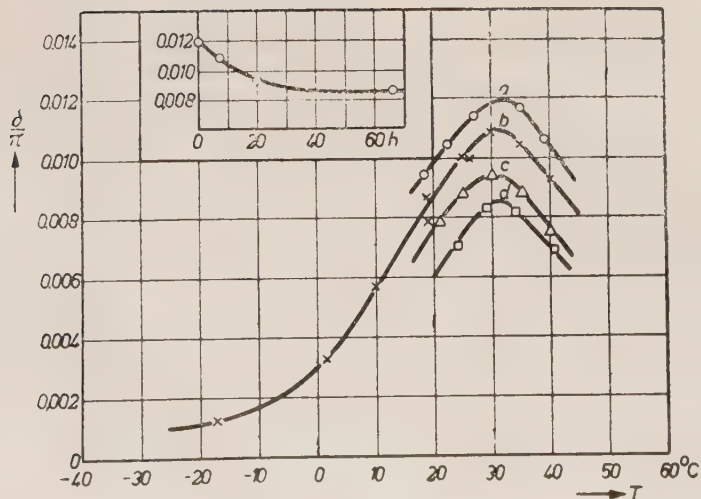


FIG. 9

Du fer à 0,5 % de manganèse et à 0,02 % d'azote accuse une précipitation de l'azote (sous la forme d'une nitrure métastable) si l'on chauffe longtemps le métal après la trempe. a) Courbe d'amortissement immédiatement après la trempe; b) après sept heures de chauffage à 200 °C; c) après 20 heures de chauffage à 200 °C; d) après 66 heures de chauffage à 200 °C. La figure en annexe représente la chute du maximum de la courbe d'amortissement par suite du traitement thermique.

(D'après J. D. Fast et L. J. Dijkstra.)

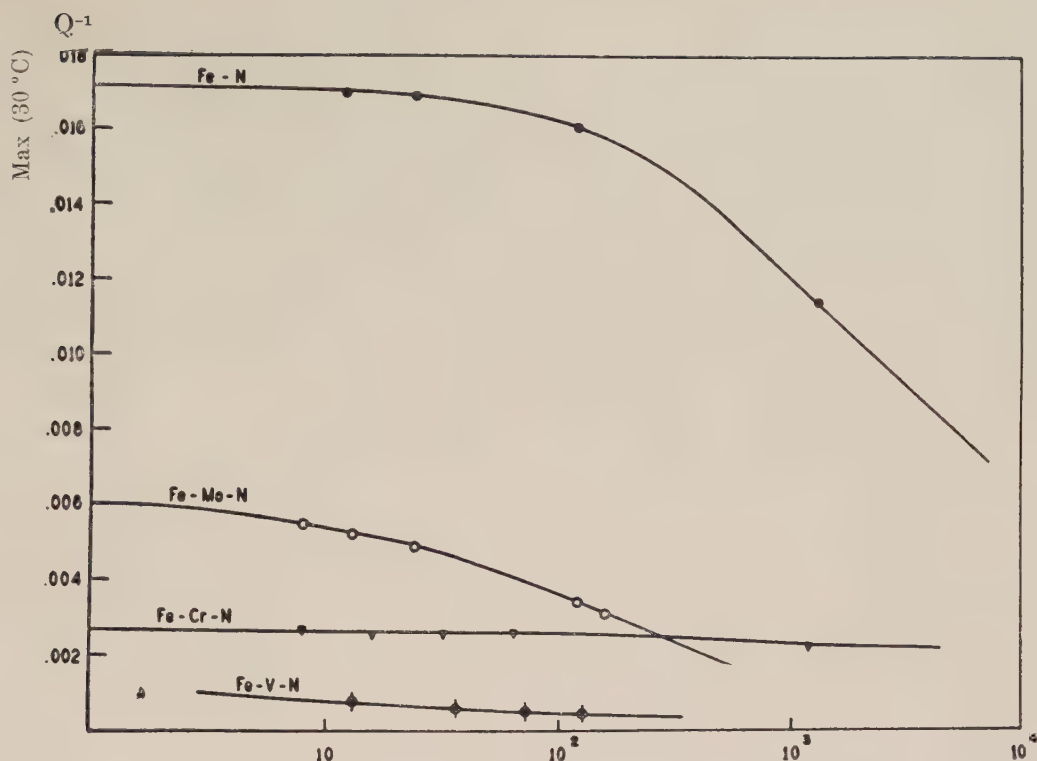


FIG 10

Durée de vieillissement (minutes)
Influence des éléments de substitution sur la précipitation à 30 °C de l'azote après trempe à partir de 1 000 °C, sauf pour l'alliage Fe-Cr-N.

(D'après L. J. Dijkstra et R. J. Sladek.)

voisins est très faible, pour les concentrations en manganèse considérées (environ 0,5 %).

b) Il interviendrait deux temps de relaxation : l'un τ_{Fe} , correspondrait aux sauts de diffusion de l'azote entre les sites normaux Fe-Fe et l'autre τ_{Fe-Mn} correspondrait aux sauts entre un site Fe-Mn et un site adjacent Fe-Fe.

En ce qui concerne l'influence du manganèse sur la précipitation de l'azote, Fast et Dijkstra⁴⁵ ont montré que la présence de 0,5 % de manganèse dans un alliage fer-azote contenant 0,02 % d'azote, empêche pratiquement toute précipitation de l'azote par vieillissement de 3 h à 100 °C après trempe, à partir de 850 °C. Au contraire, dans un alliage sans manganèse, la teneur de l'azote en solution solide tombe à plus de la moitié de sa valeur

initiale après un vieillissement identique. La figure 9 montre qu'un vieillissement prolongé à 200 °C est nécessaire pour provoquer la précipitation de l'azote dans l'alliage contenant du manganèse. Mais même après 66 heures de maintien à 200 °C, un tiers seulement de l'azote a précipité. On aurait alors un précipité de nitrure métastable, probablement la phase $Fe_{16}N_2$.

Dijkstra et Sladek⁵³ n'ont pas retrouvé les résultats de Fast et Dijkstra relatifs à l'influence de 0,5 % de manganèse sur la précipitation de l'azote, quand la teneur en oxygène passe de 0,003 % à 0,1 % sans que la teneur en azote change. D'après les auteurs, à une teneur plus forte en oxygène pourrait correspondre un nombre de germes plus élevé.

PHOSPHORE.

Dickenscheid et Brauner⁵⁴ ont étudié l'influence du phosphore sur les caractéristiques de la courbe de relaxation relative à l'azote et sur le vieillissement après trempe dans des alliages fer-azote contenant au maximum 0,02 % d'azote, pour des teneurs en phosphore variant de 0,014 à 0,167 %. Comme dans le cas des alliages fer-carbone-phosphore, les caractéristiques du pic de l'azote sont modifiées dans les alliages fer-azote-phosphore, d'autant plus que la teneur en phosphore est plus élevée; on observe un abaissement de la hauteur du pic, une augmentation de sa température (environ 4 °C pour une teneur en phosphore de 0,167 %) et un élargissement dissymétrique de la courbe de relaxation.

Le phosphore diminue un peu la vitesse de précipitation de l'azote, notamment pour des températures de vieillissement de 72 à 89 °C. L'énergie d'activation H pour la précipitation est de 13,5 kcal/mole et 16,8 kcal/mole pour des teneurs en phosphore respectivement égales à 0,014 % et 0,019 %. La valeur élevée de H pour l'alliage contenant 0,119 % de phosphore est attribuée par les auteurs à une influence du phosphore sur la croissance des précipités.

CHROME, MOLYBDENE, VANADIUM.

Comme dans le cas du manganèse, l'addition d'environ 0,5 % de ces éléments dans des alliages fer-azote contenant seulement environ 0,003 % d'oxygène, exerce un effet très marqué sur les caractéristiques du pic dû à l'azote. Notamment, le déplacement de la température du pic ou l'apparition d'un second pic à une température supérieure à celle observée dans un alliage fer-azote pourrait être expliqué, comme dans le cas des alliages Fe-Mn-N.

En ce qui concerne l'influence du chrome, du molybdène et du vanadium sur la vitesse de précipitation de l'azote, les courbes de la figure 10, d'après Dijkstra et Sladek, semblent indiquer un effet très marqué immédiatement après trempe. Ces courbes ont été obtenues par mesure de frottement interne à la température du vieillissement après trempe, c'est-à-dire 30 °C, soit pour la fréquence utilisée, la température du pic normal de l'azote. Notons que les mesures ont été effectuées à la température du pic de l'azote suivant l'hypothèse que la hauteur de ce pic correspond à la mesure réelle du degré de sursaturation en azote. Cependant, aucune détermination chimique de l'azote n'a été rapportée pour ces alliages.

Ainsi les faibles valeurs du frottement interne immédiatement après trempe dans les alliages contenant du chrome, du molybdène ou du vanadium peuvent très bien ne pas représenter la teneur réelle de l'azote total, dans le cas par exemple où il y aurait des nitrures stables au moment de la trempe.

V. — RESUME ET CONCLUSIONS

Les mesures de frottement interne permettent de suivre la cinétique de la précipitation des éléments en insertion dans le réseau de la ferrite. Elles montrent que la précipitation du carbone après trempe se produit en une seule étape, tout au moins pendant la majeure partie du vieillissement. Par contre, l'évolution du frottement interne après trempe d'alliages fer-azote indique que la précipitation de l'azote peut se produire en deux étapes distinctes suivant la température de vieillissement.

L'amélioration récente des techniques d'observation par microscopie électronique, notamment l'examen par transmission de lames minces, permet de mieux interpréter les phénomènes mis en évidence par les mesures de frottement interne : une bonne corrélation entre le temps correspondant à un abaissement mesurable de la hauteur du pic de frottement interne, et celui correspondant à l'apparition des premières particules d'un précipité a pu être établie. Cependant, pour les alliages Fe-C, les observations relatives à la morphologie des précipités, à leur nature, à leur structure, n'ont pas encore été reliées de façon précise à l'évolution du frottement interne. Au contraire, dans les alliages Fe-Nn, les phases observées au cours de la précipitation de l'azote correspondent à des stades bien définis des courbes d'évolution isotherme du frottement interne.

La cinétique de la précipitation du carbone peut être représentée, jusqu'à environ 70 % de la précipitation, par une équation de la forme $W(t) = 1 - \exp(-t/\gamma)^n$, quelles que soient la teneur initiale en carbone et la température de vieillissement. Mais le coefficient « n » peut varier avec ces facteurs, et les diverses valeurs trouvées ont été attribuées à des lois différentes pour la germination, ou à des changements dans la proportion d'atomes de l'élément en insertion précipitant sur des germes de types différents. Le problème est particulièrement compliqué par le fait qu'il n'est pas facile de séparer expérimentalement

les deux phénomènes, germination et croissance des particules.

Les résultats des mesures de frottement interne montrent que la présence d'éléments de substitution en teneur inférieure à environ 1 % peut modifier la vitesse de précipitation du carbone et de l'azote en agissant notamment sur la vitesse de diffusion des éléments en insertion, de même que sur les conditions de la germination. Ainsi, le vanadium accélère

la précipitation du carbone, alors que le phosphore aurait plutôt tendance à la retarder. Le rôle du manganèse n'est pas très clair; il y a incompatibilité entre les résultats obtenus par frottement interne et les observations récentes faites par microscopie électronique. Par ailleurs, la présence d'éléments tels que le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium et le phosphore a pour effet de diminuer plus ou moins la vitesse de précipitation de l'azote.

VI. — REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. L. SNOEK. — *Physica* (1939), 6, 591; *Physica* (1941), 8, 711.
2. J. D. FAST. — *Iron and Coal Trades Review* (1950), 180, 837.
3. L. J. DIJKSTRA. — Philips Research Report (1947), 2, 357.
4. C. A. WERT. — Modern Research Techniques in Physical Metallurgy, ASM, Cleveland, Ohio (1953), 225.
5. M. VOLMER. — Kinetik der Phasenbildung, Dresden (1939), voir aussi référence (6).
6. L. J. DIJKSTRA. — *Trans. AIME* (1949), 185, 252.
7. C. A. WERT. — Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, Cleveland Ohio (1950), 178.
8. J. C. FISHER, J. M. HOLLOMON et D. TURNBULL. — *J. Appl. Phys.* (1948), 19, 775.
9. J. W. CAHN. — *Acta Met.* (1957), 5, 169. Voir aussi référence (11).
10. F. W. KUNZ. — *Acta Met.* (1955), 3, 126.
11. R. H. DOREMUS. — *Trans. AIME* (1960), 218, 596.
12. A. H. COTTRELL et B. A. BILBY. — *Proc. Phys. Soc.* (1949), A 62, 49.
13. R. H. DOREMUS et E. F. KOCH. — *Trans. AIME* (1960), 218, 591.
14. E. SMITH. — Internal Report PM-M-61-8 (16 fév. 1961), Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch, Ottawa, Canada.
15. W. C. LESLIE. — *Acta Met.* (1961), 9, 1004.
16. C. A. WERT et C. ZENER. — *Physical Review* (1949), 76, 1169.
17. C. A. WERT et C. ZENER. — *J. Appl. Phys.* (1950), 21, 5.
18. C. A. WERT. — *J. Appl. Phys.* (1959), 20, 943.
19. J. RADAVICH et C. A. WERT. — *J. Appl. Phys.* (1951), 22, 367.
20. C. ZENER — *J. Appl. Phys.* (1959), 20, 950.
21. W. KOSTER. — Fascicule IV, CNRM, section Hainault (1956).
- 21 bis. W. WEPNER. — *Archiv f. Eisenhüttenwesen* (1956), 27, 449; traduction IRSID T 1895 (1962).
22. V. W. DAHL et K. LUCKE. — *Archiv f. Eisenhüttenwesen* (1954), 25, 241.
23. W. PITSCH et K. LUCKE. — *Archiv f. Eisenh.* (1956), 27, 45.
24. W. C. LESLIE, R. M. FISHER et N. SEN. — *Acta Met.* (1959), 7, 632.
25. R. L. RICKETT et F. C. KRISTUFEK. — *Trans. ASM* (1949), 41, 1113.
26. G. COLLETTE. — *C. R. Acad. Sciences* (1960), 251, 2930.
27. H. J. SEEMAN et W. DICKENSCHIED. — *Rev. Mét.* (1952), 49, 376.
28. W. DICKENSCHIED. — Thèse Saarbrücken (1957).
29. H. J. SEEMAN et W. DICKENSCHIED. — *Acta Met.* (1958), 6, 62.
30. A. L. TSOU, J. NUTTING et J. W. MENTER. — *J.I.S.I.* (1952), 172, 163.
31. W. PITSCH. — *Acta Met.* (1957), 5, 175.
32. W. PITSCH et A. SCHRADER. — *Arch. f. Eisenh.* (1958), 29, 485.

33. G. LAGERBERG et B. S. LEMENT — *Trans. ASM* (1958), 50, 141.
34. F. W. C. BOSWELL. — *Acta Cryst.* (1958), 11, 51.
35. K. H. JACK. — *J.I.S.I.* (1951), 169, 26.
36. K. H. JACK. — *Australian Engineer*, 53 (1950).
37. K. H. JACK. — *Proc. Roy. Soc.* (1958), 195 A, 41.
38. G. HAGG. — *J.I.S.I.* (1934), 130, 439.
39. T. GREDAY. — Examen des aspects métallurgiques du vieillissement des aciers à bas carbone. CNRM (Vaillant-Carmanne, S. A.), Liège, Belgique.
40. C. A. WERT. — *Phys. Rev.* (1950), 79, 601.
41. R. H. DOREMUS. — *Acta Met.* (1959), 7, 399.
42. W. WEPNER. — *Archiv f. Eisenh.* (1953), 24, 275; voir aussi réf. (41).
43. C. A. WERT. — *Acta Met.* (1954), 2, 361.
44. R. F. MEHL, C. S. BARRETT et H. S. JERABEK. — *Trans. AIME* (1943), 113, 211.
45. J. D. FAST et L. J. DIJKSTRA. — *Revue Technique Philips* (1951), 13, 180.
46. G. LAGERBERG. — *Acta Met.* (1959), 7, 137.
47. W. DICKENSCHIED et H. J. SEEMAN. — *Rev. Mét. (Mémoires)* (1958), 55, 872.
48. C. A. WERT. — *Trans. AIME* (1952), 194, 602.
49. G. COLLETTE. — *C. R. Acad. Sciences* (1960), 251, 201.
50. W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. P. STROBLE et G. KONOVAL. — *ASM Preprint n° 226* (1960).
51. R. P. SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1948), 70, 2724.
52. A. JOSEFSSON et E. KULA. — *Trans. AIME* (1952), 194, 161.
53. L. J. DIJKSTRA et R. J. SLADREK. — *Trans. AIME* (1953), 60.
54. W. DICKENSCHIED et J. BRAUNER. — *Archiv. f. Eisenh.* (1960), 531. Traduction IRSTD, t. 1699.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

I. — ESSAIS DE FROTTEMENT INTERNE

1) Description de l'appareil de frottement interne et des appareils connexes.

La méthode de frottement interne utilisée au cours de cette étude consiste à mesurer l'amortissement libre des oscillations de torsion d'éprouvettes en forme de lames, à l'aide de l'hystérésimètre, conçu par G. Collette¹, voir figure 1.

Ce pendule de torsion se compose d'un fil vertical en acier au nickel-chrome (80-20), de 1,5 mm de diamètre et de 440 mm de longueur totale, dont l'extrémité supérieure est fixée à un bâti. En un point situé légèrement en-dessous du milieu du fil est serrée une pince de tour portant soit un volant creux en aluminium (représenté sur la figure 1), soit une tige horizontale en duralumin portant symétriquement par rapport à l'axe du fil deux masselottes identiques en laiton d'écartement réglable. L'intérieur du volant est également muni d'un tel système de masselottes réglables, mais beaucoup plus petites. Le moment d'inertie des deux systèmes oscillants peut donc varier. Cependant, nous avons utilisé le système de masselottes sur la tige horizontale, de préférence au volant afin de faire varier le moment d'inertie et par conséquent la fréquence des oscillations dans un plus grand in-

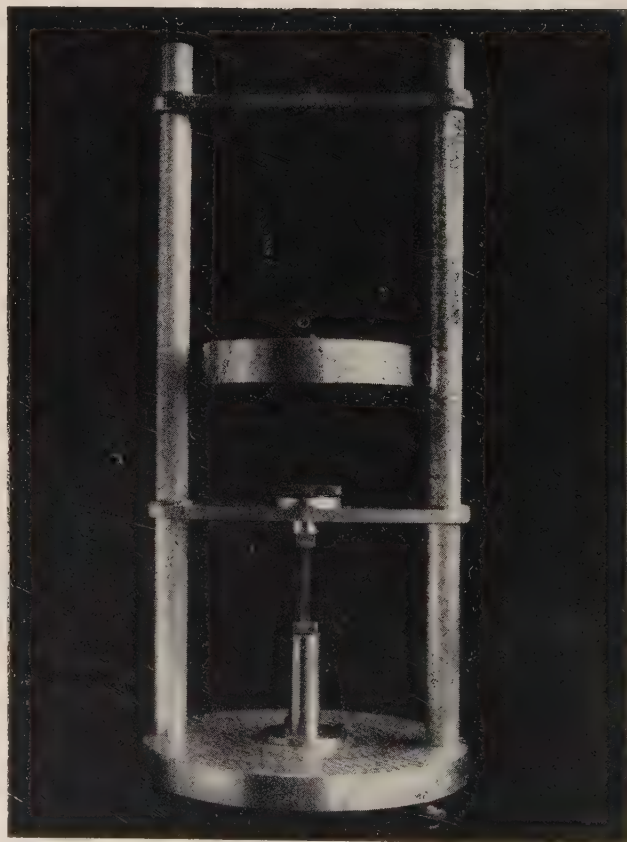


FIG. 1

Hystérésimètre à lame de Collette pour la mesure du frottement interne à basses fréquences.

tervalle. La fréquence des oscillations dans ce cas demeure faible et peut varier entre 0,1 à 1,7 cycle par seconde environ.

La volant ou la pince de tour portant le système de masselottes est muni d'un miroir concave qui permet de mesurer l'amortissement libre de l'amplitude initiale des oscillations, grâce à une source lumineuse fixe donnant une image à contours strictement rectilignes, et un compteur d'oscillations (décrémentmètre) automatique. L'extrémité inférieure du fil est fixée à un noyau portant deux mâchoires entre lesquelles est pincée l'extrémité supérieure de l'éprouvette. Ce noyau peut être relié rigidement au bâti ou être désolidarisé de celui-ci par un dispositif analogue à celui qui permet de serrer un foret dans un mandrin de perceuse. Le système assure une fixation énergique du noyau tout en respectant la concentricité des éléments. L'extrémité inférieure de la lame est fixée au bâti par l'intermédiaire d'une pièce dont la position sur le socle de base de l'appareil permet l'axialité parfaite de l'éprouvette.

Appareils connexes.

Le décrémentmètre automatique servant à mesurer l'amortissement des oscillations libres de torsion est représenté sur la figure 2. Il comprend essentiellement une réglette munie de six fentes parallèles derrière chacune desquelles se trouve une photo-diode. Les distances des diverses fentes (et des diodes) au centre de la réglette sont dans des rapports logarithmiques simples. La fente la plus éloignée du centre de la réglette est à 75 mm de celui-ci. Chacune des photo-diodes est reliée à un compteur électro-mécanique qui avance d'une demi-unité à chaque passage successif de l'image lumineuse qui est constituée d'une plage éclairée, étendue dans le sens horizontal et limitée par un contour vertical très net. Ainsi, le compteur placé derrière chaque fente indique une unité de plus à chaque cycle complet des oscillations, jusqu'à ce que le faisceau lumineux, par suite de l'amortissement, n'éclaire plus la fente considérée.

Une enceinte thermostatique permet de faire varier la température de l'éprouvette entre

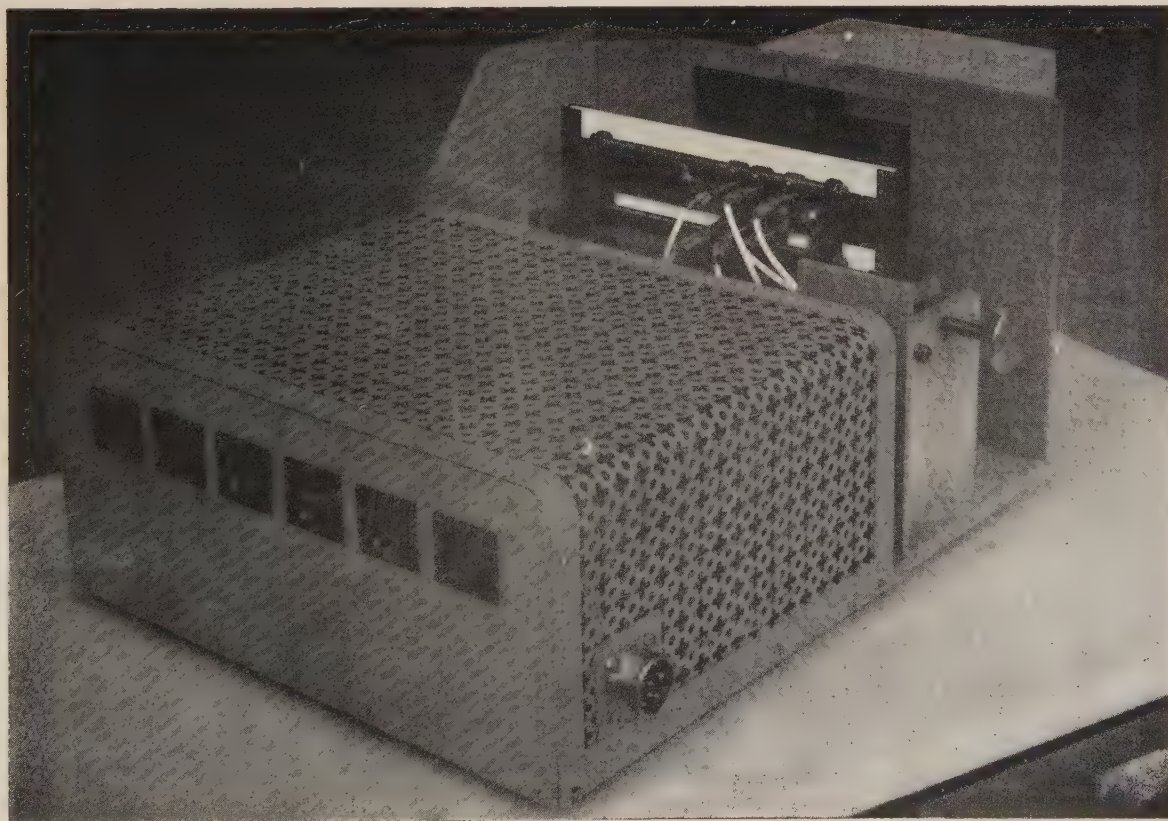


FIG. 2

Décrémentmètre automatique; sans le carter protecteur des photo-diodes (vue arrière).

5 °C et 50 °C environ. Elle est constituée par un serpentin à spires jointives en tube de cuivre dans lequel circule de l'eau à température constante. La figure 3 représente le schéma de l'installation. La température de l'éprouvette est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel fixé à 2 mm du centre de l'éprouvette, dans le sens de sa largeur, et relié à un pyropotentiomètre permettant de lire la température en faisant une erreur n'excédant pas 0,25 °C.

Nous avons vérifié qu'il existait un gradient de température dans l'enceinte thermostatique, en comparant les mesures de deux thermo-

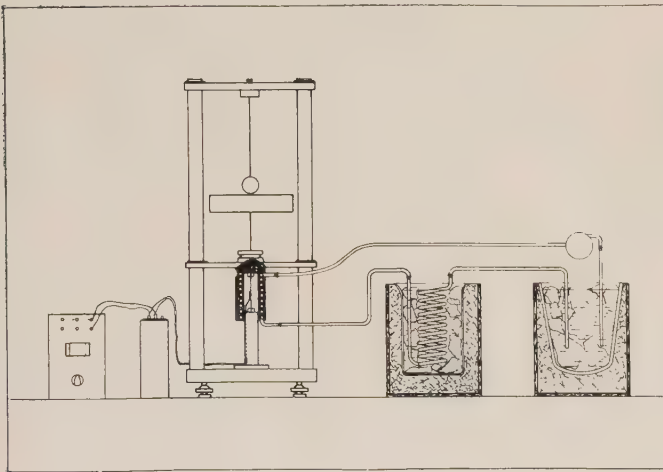


FIG. 3

Schéma d'ensemble de mise en température d'une éprouvette de frottement interne.

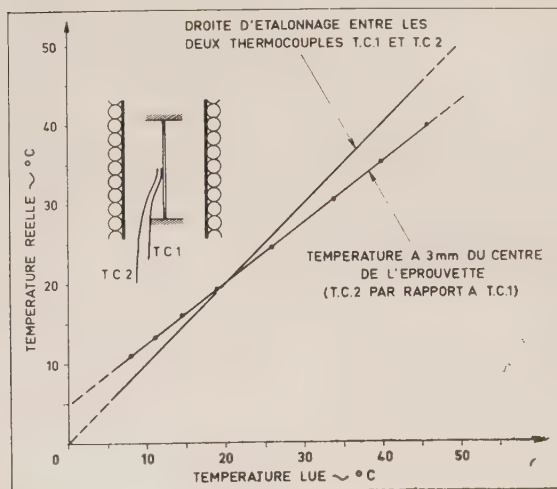


FIG. 4

Courbe d'étalonnage des températures au centre d'une éprouvette de frottement interne.

couples étalonnés, placés l'un en contact avec l'éprouvette et l'autre à 2 mm de l'axe de celle-ci. Toutes les lectures de température ont été corrigées au moyen de la courbe d'étalonnage (voir figure 4) obtenue ainsi.

Nous avons pu élargir sensiblement la gamme de températures d'utilisation de l'appareil en utilisant du trichloroéthylène comme liquide de circulation, et de l'alcool avec addition de neige carbonique pour le refroidissement du serpentin intermédiaire; voir figure 3. Cette technique permet de refroidir l'éprouvette jusqu'à -20 °C environ. Cette amélioration permet de mesurer le fond continu, car pour une fréquence des oscillations située au voisinage de la limite supérieure pratique de l'appareil, soit environ 1,7 cycle par seconde, on est à -10 °C, tout à fait en dehors du pic d'amortissement du carbone, dont le maximum se trouve à 45 °C.

En plus d'un gradient radial de température, il existe le long de l'éprouvette un gradient de température que nous avons étudié à l'aide de trois thermocouples chromel-alumel soudés respectivement au centre et aux extrémités de la partie utile d'une éprouvette de frottement interne. Cette vérification nous a permis de déceler une différence de température de 2,5 °C entre les extrémités de l'éprouvette lorsque la température au centre de celle-ci est de 26 °C.

2) Equation fondamentale de l'appareil de frottement interne.

Rappelons que la théorie de l'hystérésimètre à lame (voir réf. 2) repose sur le calcul de l'énergie élastique maximale emmagasinée dans chacune des parties du système (partie supérieure du fil, partie inférieure du fil et éprouvette) et conduit à l'équation suivante :

$$\exp(-2\delta_1) = K \exp(-2\delta_f) \quad (1)$$

avec :

$$K = \frac{1}{\left(\frac{T_0}{T_2}\right)^2 - 1} + \frac{1}{1 + \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2} \quad (2)$$

où T_0 est la période d'oscillations du fil lorsque celui-ci est fixé à son extrémité supérieure; il s'agit donc de la partie

du fil comprise entre son point de fixation et la masse d'inertie;

T_1 la période relative au cas où le fil est serré aux deux extrémités;

T_2 la période relative à l'ensemble fil + éprouvette;

δ_f le décrement logarithmique relatif au fil serré aux deux extrémités;

δ_{f+1} le décrement logarithmique relatif à l'ensemble fil + éprouvette;

δ_1 le décrement logarithmique relatif à l'éprouvette.

L'équation (1) montre que le décrement δ_1 ne dépend pas de la forme de l'éprouvette puisque les paramètres géométriques du fil et de la lame n'apparaissent pas explicitement. Ceci a déjà été vérifié sur une éprouvette percée de trous¹.

Un développement en série des exponentielles de l'équation (1) limité aux trois premiers termes (ce qui est justifié par des faibles valeurs des décrets) conduit à la formule simplifiée suivante :

$$\delta_1 = \delta_{11} + (\delta_{11})^2 \quad (3)$$

avec :

$$\delta_{11} = K (\delta_{f+1} - \delta_f) + \delta_f \quad (4)$$

3) Méthode de mesure et de calcul du frottement interne.

Avant de procéder aux mesures de frottement interne, pour une fréquence donnée, il convient de mesurer la période T_0 des oscillations du pendule constitué par la partie supérieure du fil de torsion et la masse oscillante. On fixe ensuite la partie inférieure du fil au bâti, et l'on met l'éprouvette en place. La conduite de l'essai proprement dit consiste alors à mesurer le décrement logarithmique δ_{f+1} de l'ensemble fil-lame, après que celui-ci ait été désolidarisé du bâti. On mesure en cours d'essai la période T_2 des oscillations de l'ensemble. La période T_1 et le décrement δ_f sont mesurés avant ou après l'essai proprement dit en fixant l'extrémité inférieure du fil au bâti.

L'amplitude de la déformation maximale de torsion alternée doit être constante au début

de l'essai. Le pendule est mis en mouvement par un jet d'air par courts intervalles à la surface de l'une des masselottes, jusqu'à ce que cette déformation soit atteinte*. Le décrement logarithmique est calculé à partir de la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (5)$$

où A_0 et A_n représentent respectivement les valeurs de l'amplitude maximale au début de l'essai et après n oscillations complètes.

Or, puisque la position des photo-diodes, donc des amplitudes, est dans un rapport logarithmique simple, le décrement peut être calculé rapidement à partir du nombre d'oscillations indiqué par la différence entre le compteur A_0 (le plus éloigné du centre de la règle du décrementmètre) et les compteurs A_n . La précision des mesures augmente avec le nombre d'oscillations et donc avec le nombre de compteurs utilisés.

Toutes les valeurs calculées du frottement interne ont été exprimées sous la forme de Q^{-1} , en divisant le décrement logarithmique δ_1 par π . On sait, en effet, que le frottement interne ainsi exprimé est directement proportionnel à la concentration en % en poids de l'élément en insertion, carbone ou azote en solution solide, au moins pour des monocristaux ou des éprouvettes à gros grains, ne présentant pas de textures ou d'orientations préférentielles.

4) Calcul de l'amplitude de la déformation maximale de torsion.

Comme l'a montré Saint-Venant (1853), la torsion d'une barre prismatique de section rectangulaire produit un effort maximal de cisaillement en surface, au milieu du côté le plus long, c'est-à-dire au point de la surface le plus près de l'axe de la barre. L'effort de cisaillement à chacun des coins de la section est nul. Ceci est représenté schématiquement sur la figure 5, d'après Seeley³.

La contrainte maximale de cisaillement en torsion $\tau_{\max}$ en A et l'angle de torsion Φ par

* Nous avons vérifié que cette méthode de produire les oscillations lorsqu'elle est pratiquée avec soin est aussi précise que la mise en oscillation à l'aide d'un électro-aimant.

unité de longueur l de la barre peuvent être obtenus à l'aide des équations suivantes :

$$\tau_{\max} = \frac{1}{\alpha} \frac{T}{b^2 h} \quad (6) \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{1}{\beta} \frac{T}{b^3 h G} \quad (7)$$

où T est le moment de torsion ;

α et β des constances qui dépendent des dimensions h et b de la section de la barre ;

G est le module d'élasticité de cisaillement.

Eliminant T dans (6) et (7), il vient :

$$\Phi = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\tau_{\max}}{b G} \quad (8)$$

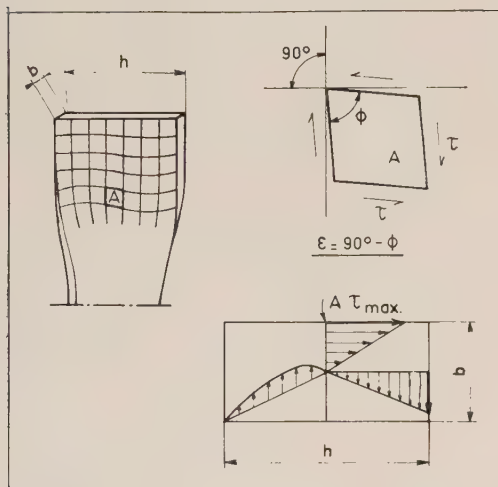


FIG. 5

Représentation schématique de la déformation en torsion d'une barre prismatique de section rectangulaire (d'après F. B. Seeley).

Pour $h/b = 1$, $\alpha = 0,208$ et $\beta = 0,141$. Les coefficients α et β croissent avec le rapport h/b et tendent tous deux vers 0,333 quand h/b augmente indéfiniment, c'est-à-dire pour une lame mince.

Dans ce cas, l'équation (8) peut encore s'écrire :

$$\varepsilon = \frac{\tau_{\max}}{G} = \frac{b}{1} \varphi \quad (8 \text{ bis})$$

où φ est l'angle de torsion de la lame et l sa longueur utile.

Pour l'hystérésimètre utilisé, il existe la relation suivante entre l'angle de torsion de la

lame φ et l'angle de torsion du fil, θ (voir réf. 2).

$$\varphi = \frac{C_2}{C_2 + C_3} \cdot \theta \quad (9)$$

où C_2 et C_3 sont respectivement le coefficient de rigidité à la torsion de la partie inférieure du fil et de l'éprouvette métallique (lame).

En exprimant les coefficients C_2 et C_3 en fonction des périodes T_0 , T_1 et T_2 et du facteur K (équation 2), reliant les périodes entre elles, on obtient :

$$\varepsilon = \frac{b}{1} \cdot K \frac{T_0^2}{(T_0^2 - T_2^2)} \cdot \theta \quad (10)$$

Pratiquement, l'angle θ peut être mesuré par le rapport :

$$\theta \approx \text{tg } \theta = \frac{d}{L}$$

où L est la distance entre l'éprouvette et la règle translucide du décrémentmètre et l'élongation sur cette règle.

La valeur de d correspondant à l'utilisation de toutes les fentes du décrémentmètre est par construction de 75 mm.

La distance entre le miroir de l'hystérésimètre et la règle était de 4,6 mètres, si bien que les essais de frottement interne ont été faits avec une amplitude de déformation maximale égale à 4×10^{-5} , ce qui correspond à un effort de cisaillement d'environ 310 g/mm², le module de rigidité G de l'acier doux étant pris égal à $7,8 \times 10^8$ g/cm².

Il est cependant possible de faire des mesures pour des amplitudes de déformation maximales inférieures à environ 10^{-5} ; l'angle de torsion est alors obtenu par la méthode mise au point par Collette et Saada⁴ qui consiste à obtenir à l'aide d'un microscope l'agrandissement de l'image d'une lame de rasoir fixée à l'extrémité d'une aiguille rigide en duralumin solidaire de la masse oscillante de l'hystérésimètre. Dans ces conditions, la déformation minimale, que nous avons pu utiliser est d'environ $8,5 \times 10^{-7}$ avec le décrémentmètre automatique.

5) Nature des corrections à apporter au calcul du décrement δ_1 d'une éprouvette d'essai ; appréciation de l'erreur.

Lorsque la mesure du décrement δ_t est effectuée à différents intervalles de temps après le serrage du fil, on observe, pendant les 5 premières heures, une diminution de δ_t , qui peut atteindre 5 % en valeur relative (voir figure 6).

De même le décrément δ_{t+1} diminue presque toujours au cours des 4 premières heures après le montage d'une éprouvette et le desserrage du fil. Nous avons pu vérifier que cette diminution est la conséquence de la variation du décrément du fil. J.-P. Villain et J. de Fouquet⁵ ont observé une diminution de δ_t , après serrage du fil, de 11 à 12 % sur un hystérésimètre analogue.

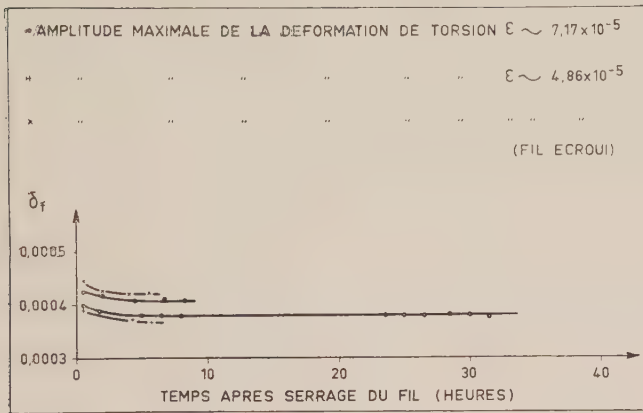


FIG. 6

Variation du décrément du fil δ_t en fonction du temps après serrage du fil.

Dans nos essais, les valeurs de Q^{-1} sont comprises entre 0,001 et 0,025 environ. Nous avons calculé qu'une variation de $\pm 9\%$ sur δ_t entraîne une erreur maximale de $\pm 0,5\%$ sur Q^{-1} , pour une valeur de Q^{-1} égale à 0,015, alors qu'une variation de $\pm 4\%$ entraîne une erreur de $\pm 5\%$ sur Q^{-1} pour une valeur de Q^{-1} égale à 0,001. Ainsi, la variation de δ_t en fonction du temps après serrage entraîne, dans le cas de nos essais, une erreur négligeable pour les valeurs de Q^{-1} voisines de 0,015. Nous avons choisi une valeur moyenne de $0,475 \times 10^{-3}$ pour δ_t .

Une autre source d'erreurs relativement importante provient des erreurs sur la période T^2 de l'éprouvette qui intervient dans le paramètre K (voir équation 2). Ainsi, une différence de $\pm 0,02$ seconde sur le temps nécessaire pour 100 oscillations entraîne une erreur de $\pm 3\%$ sur les valeurs de Q^{-1} . Par ailleurs, une variation de ± 6 oscillations pour les chiffres lus sur les compteurs du décrément-mètre produit une erreur de $\pm 1,5\%$ sur Q^{-1} , lorsque cette quantité vaut 0,015. Cette erreur décroît quand Q^{-1} décroît, puisque le nombre total d'oscillations utilisé est alors très grand.

Ainsi, l'estimation des erreurs expérimentales permet de prévoir une erreur relative maximale sur Q^{-1} de l'ordre de $\pm 5\%$ *.

Il n'est pas inutile de mentionner que des vibrations parasites transversales (de flexion) comme celles qui peuvent se produire quand on retire les demi-coquilles de serrage, peuvent contribuer à fausser les mesures. Il en résulte en effet un amortissement global anormalement élevé. Afin de pallier cette source non mesurable d'erreurs, les oscillations de torsion et le début de la mesure de l'amortissement n'ont été commencés qu'après élimination totale de ces oscillations parasites.

II. — MATERIAUX D'ESSAI

Les éprouvettes d'essais utilisées au cours de cette étude viennent de lingotins d'environ 1 kg d'alliages fer-carbone élaborés sous vide à partir de fer électrolytique américain Glidden, dont la composition est donnée au tableau I a. L'analyse chimique des alliages fer-carbone, effectuée sur des échantillons prélevés dans les lingotins, est indiquée dans le tableau I b.

TABLEAU I a

Spécification et analyse typique du fer électrolytique Glidden utilisé pour l'élaboration sous vide

ÉLÉMENTS	COMPOSITION CHIMIQUE % en poids	
	Spécification (maximale)	Analyse typique
As, Hg	—	—
Be, Mg	—	<0,0005
Al, Ca, Pb, Ta, W, Va, Zn, Zr	—	<0,001
Sn	—	<0,003
Cu, Mo N	—	≤0,004
H	—	0,010
Co, Ni	0,002	0,001 *
Mn	0,002	0,0015
Cr	0,004	0,001
P	0,004	0,002
C (total)	0,005	0,002 *
Si, S (total)	0,005	≤0,003
O	0,005	0,040 *

* Vérifiée à l'IRSID.

* Utilisant un pendule inversé, Stark, Averbach et Cohen⁶ ont calculé une erreur maximale sur $Q^{-1}_{\max}$ de $\pm 10\%$.

TABLEAU I b

Analyse chimique des lingots d'alliages fer-carbone élaborés sous vide, et utilisés pour les essais.

NUMÉRO de coulée	COMPOSITION CHIMIQUE en poids %	
	Carbone	Oxygène
KQ 1	0,0029 ⁽⁹⁾ (0,001-0,006)	—
KC 3	0,0055 ⁽²⁾ (0,005-0,006)	0,0065 ⁽⁴⁾
LB 1	0,0085 ⁽²⁾ (0,005-0,0012)	0,0005
KF 1	0,0155 ⁽⁶⁾ (0,014-0,018)	0,0029 ⁽¹²⁾ (0,011-0,0051)
KZ 1	0,024	

Le chiffre entre parenthèses représente le nombre d'analyses. Les valeurs entre parenthèses représentent les valeurs minimale et maximale.

La teneur en azote de ces alliages est égale ou inférieure à 0,001 %.

Des plaquettes de 3 mm d'épaisseur et de 15 mm de largeur ont été découpées dans les lingotins, laminées à froid dans le sens de la longueur jusqu'à une épaisseur finale de 1,2 mm, puis fraisées et rectifiées aux dimensions finales des éprouvettes d'essais (70 × 11 × 0,5 mm).

III. — TRAITEMENTS THERMIQUES

Toutes les éprouvettes brutes de rectification ont subi un traitement d'homogénéisation et de mise en solution en phase α à 720 °C pendant 15 heures. Ce traitement était suivi d'une trempe à l'eau glacée. Après vieillissement, un traitement de remise en solution a parfois été effectué; l'échantillon était alors maintenu pendant cinq minutes à une température égale ou inférieure à la température de solubilité limite du carbone, puis trempé à l'eau glacée.

Dans tous les cas, les éprouvettes ont été traitées dans des ampoules de silice scellées sous un vide de l'ordre de 1 μ de Hg, dans un four horizontal Chevenard. On peut estimer que la température des traitements ne varierait pas de plus de 1° au cours des essais ou d'un essai à l'autre, et que la température de l'éprouvette était connue avec une erreur de moins de 2°. La trempe était effectuée en plongeant le tube de silice dans un bac d'eau glacée, et en cassant le tube au moyen d'une pince dès son immersion dans l'eau. Les éprouvettes ainsi trempées ne présentaient pas en général d'oxydation superficielle apparente.

IV. — EXAMEN DES EPROUVETTES D'ESSAI

1) Examen micrographique

L'examen par micrographie optique des différents matériaux a été fait sur des plaquettes de même épaisseur que les éprouvettes d'essai et traités en même temps qu'elles. Ces plaquettes ont été examinées après polissage électrolytique au Disaélectropol et attaqués au nital.

Après laminage, traitement à 720 °C pendant 15 heures et trempe à l'eau glacée, le diamètre des grains est de l'ordre de 50 μ pour tous les alliages fer-carbone étudiés ici. Cette grosseur de grains n'est pas modifiée par un nouveau traitement à 720 °C.

2) Examen aux rayons X

L'examen aux rayons X d'une éprouvette de frottement interne brute d'usinage montre la présence d'une texture de laminage dans laquelle une composante [110] importante est parallèle à la direction du laminage. Un traitement à 750 °C pendant quinze heures élimine presque complètement cette texture.

3) Examen au microscope électronique

L'examen de la structure de quelques éprouvettes de l'alliage contenant 0,005 % de carbone, après vieillissement à différentes températures, a été effectué à l'aide d'un microscope électronique J.E.M. *, en utilisant la technique des répliques de carbone. Les échantillons vieillis étaient d'abord polis électrolytiquement, puis attaqués dans une solution de nital à 3 %. La réplique de carbone obtenue sur une surface ainsi préparée était détachée par dissolution du métal sous-jacent dans une solution à 10 % de brome dans l'alcool éthylique.

V. — TRAITEMENTS DE VIEILLISSEMENT

Le vieillissement des éprouvettes de frottement interne et de traction a été effectué dans un bain d'huile placé dans une étuve à température constante (à $\pm 1^\circ$ C). Pour certains essais de vieillissement à 100 °C, les éprouvettes étaient suspendues dans un tube de

* Japan Electron Optics Laboratory Co Ltd.

verre rempli d'huile et placé dans un ballon d'eau chauffée à l'ébullition. La température de l'huile pouvait être maintenue constante à $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous avons mesuré le temps nécessaire pour que la température de vieillissement soit atteinte au moyen de trois thermocouples soudés à une éprouvette de frottement interne. Nous avons ainsi observé que la période de mise en température était de l'ordre de quinze secondes entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de ce chiffre, il est possible de corriger les durées de vieillissement, ce qui est nécessaire aux températures les plus élevées, pour lesquelles la vitesse de précipitation est grande.

Les traitements de vieillissement ont été arrêtés par trempe à l'eau, et nous avons admis que le temps nécessaire au refroidissement des éprouvettes était toujours négligeable.

En ce qui concerne le vieillissement à la température ambiante, celui-ci a été effectué dans un vase d'Arsonval placé dans une pièce à la température de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous n'avons pas cru utile d'apporter une correction pour la durée de séjour des éprouvettes dans l'enceinte thermostatique de l'hystérésimètre lors des mesures du frottement interne à $26\text{ }^{\circ}\text{C}$. En effet, ces durées varient de 5 à 20 minutes environ selon l'importance de l'amortissement, et sont négligeables par rapport aux durées de vieillissement utilisées

VI. — ESSAIS DE TRACTION

Les essais de traction ont été effectués sur les éprouvettes dont le schéma est représenté sur la figure 7, à l'aide d'une machine de traction conçue à l'IRSID et utilisant le principe des machines Chevenard : un anneau dynamométrique est monté en série avec la tige d'amorçage coulissante de l'éprouvette, et un trépied optique permet l'enregistrement photographique de la courbe charge-allongement. La vitesse d'allongement utilisée était de $0,224\text{ mm/s}$.

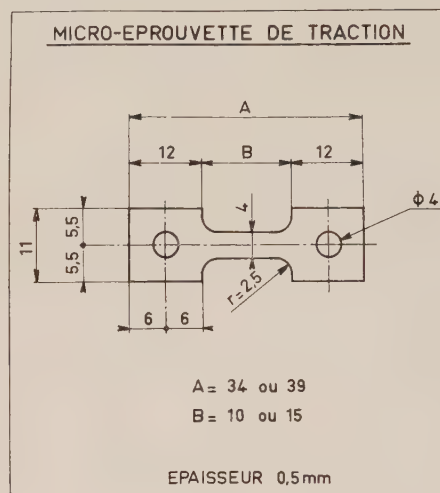


FIG. 7
Schéma des éprouvettes de traction.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux relatifs à l'étude des facteurs influençant le frottement interne des alliages fer-carbone utilisés

I. — DETERMINATION DU PIC DE SNOEK ET DU FOND CONTINU

La détermination expérimentale du pic de Snoek a été effectuée en faisant varier la température, pour une fréquence des oscillations constante. Celle-ci a été fixée à 0,21 cycle par seconde pour la majorité des essais, ce qui

correspond à une période de 4,7 secondes. Dans ces conditions, la température du pic du carbone doit se situer à $26\text{ }^{\circ}\text{C}$, et celle du pic de l'azote à $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur une éprouvette contenant 0,024 % C et ayant subi un recuit d'homogénéisation à $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis une trempe à l'eau glacée, le décrement des oscillations a été mesuré aussitôt après ce traitement, d'abord à la température ambiante, puis à des tempéra-

tures décroissantes jusqu'à environ 5 °C. Des mesures ont ensuite été effectuées entre la température ambiante et 45 °C. L'amplitude de la déformation maximale de torsion était de 4×10^{-5} .

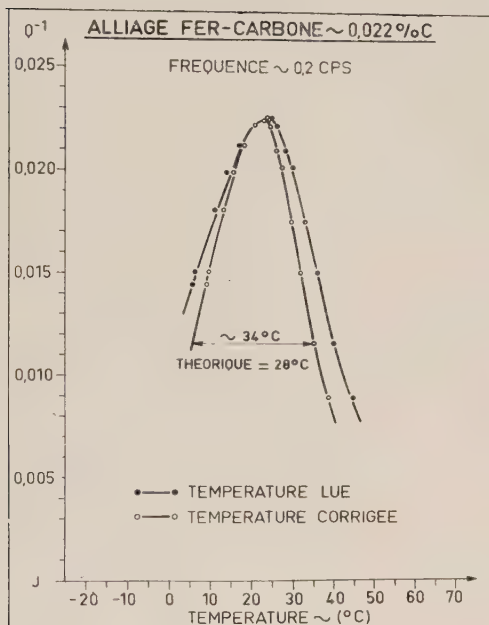


FIG. 8

Variation du frottement interne Q^{-1} en fonction de la température; pic de Snoek.

La figure 8 montre la variation du frottement interne Q^{-1} (sans déduction du fond continu) en fonction de la température. On voit l'influence de la correction des températures faite d'après la courbe d'étalonnage de la figure 4 : elle diminue sensiblement la largeur du pic obtenu. Après correction, la largeur du pic à mi-hauteur est de 34 °C, alors que la valeur déduite du pic théorique est de 28 °C. Rappelons que le pic théorique peut être tracé au moyen de la relation :

$$Q^{-1}_T = 2 Q^{-1}_{\max} \frac{\omega \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (12)$$

il suffit donc, en pratique, de mesurer la valeur maximale du frottement interne pour une fréquence donnée, et de calculer pour différentes températures le temps de relaxation τ au moyen des relations :

$$\tau = \tau_0 \exp(-Q/RT) \text{ et } \omega \tau = 1$$

telles que nous les avons définies au chapitre I.

L'écart entre les largeurs à mi-hauteur des courbes, expérimentale et théorique, peut être attribué à la variation de température qui existe le long de l'éprouvette. La gamme de temps de relaxation τ qui résulte de cette hétérogénéité de température, au lieu d'un temps unique de relaxation, provoque toujours un élargissement plus ou moins important du pic de frottement interne⁷.

La mesure du fond continu a été effectuée sur une éprouvette contenant 0,012 % de carbone pour une fréquence des oscillations de 1,72 cycle par seconde. Pour cette fréquence, en effet, des mesures de frottement interne effectuées entre -10 °C et -20 °C permettent d'être en dehors du pic de Snoek. Nous n'avons pas cru nécessaire de comparer les valeurs du fond continu pour des éprouvettes décarburées ou contenant différents teneurs en carbone. On sait, en effet, que le fond continu dû à l'éprouvette peut augmenter quand le fer devient plus pur⁸ et notre intention était surtout de déterminer une valeur maximale pour le fond continu dû à l'appareil, dans des conditions d'utilisation bien précises (isolement de l'hystérésimètre à l'aide d'une cage en plexiglass, position fixe du système de masselottes). Les valeurs trouvées, exprimées en Q^{-1} , sont de l'ordre de 0,001. Nous verrons au chapitre IV, que cette valeur du fond continu correspond bien aux valeurs de Q^{-1} obtenues à la fin de la précipitation du carbone après trempe, pour les différents alliages utilisés.

II. — INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DE LA DEFORMATION MAXIMALE DE TORSION SUR LE FROTTEMENT INTERNE

Avant d'utiliser les mesures de frottement interne pour étudier la cinétique de la précipitation du carbone après trempe, nous avons voulu vérifier l'influence de l'amplitude maximale de la déformation de torsion sur le frottement interne, dans des conditions expérimentales où l'effet Snoek était faible. L'éprouvette utilisée pour cette étude contenait environ 0,005 % de carbone. Les mesures du frottement interne ont été faites plusieurs jours après un traitement d'homogénéisation de 15 heures à 720 °C, suivi d'un refroidisse-

ment au four. La fréquence des oscillations était de 0,52 cycle par seconde, et la température de 19 °C, c'est-à-dire de 15 °C inférieure à la température du pic du carbone. Les mesures ont été effectuées pour des déformations maximales comprises entre $8,5 \cdot 10^{-7}$ et 10^{-4} .

La figure 9 montre que pour des déformations inférieures à environ 10^{-5} , le frottement interne est indépendant de l'amplitude de la déformation, mais qu'il croît rapidement pour des déformations supérieures à cette valeur, pour atteindre une valeur de 0,011 lorsque la déformation atteint 10^{-4} . Chaque point expérimental représente la moyenne d'au moins deux mesures consécutives; les cercles correspondent à une première série de mesures, alors que les croix (X) se rapportent à une deuxième série de mesures effectuées quelques jours après la première.

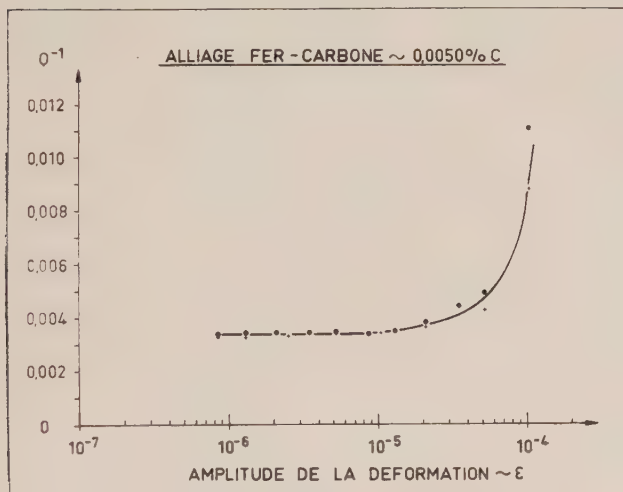


FIG. 9

Variation du frottement interne Q^{-1} en fonction de l'amplitude de la déformation maximale de torsion.

Nous pensons que le niveau relativement élevé du frottement interne pour les amplitudes faibles ($Q^{-1} \sim 0,0034$) doit être attribué à l'effet Snoek : il resterait un peu de carbone en solution solide et les conditions opératoires utilisées correspondant au flanc gauche du pic de Snoek. Nous avons vu plus haut, en effet, que le fond continu correspondait à $Q^{-1} = 0,001$ seulement pour une amplitude de la déformation de 4×10^{-5} .

Dabosi et Talbot⁹ ont proposé d'attribuer la variation du frottement interne avec l'ampli-

tude au déplacement des parois des domaines de Bloch. D'autre part, Dabosi, Migaud et Talbot⁵ ont montré que l'effet de l'amplitude est d'autant plus important que le degré de pureté du fer est plus élevé. Cette influence est confirmée par Doremus¹⁰, qui a montré que l'effet de l'amplitude est plus marqué lorsque la concentration en carbone est faible.

III. — CORRELATION ENTRE LE FROTTEMENT INTERNE APRES TREMPÉ α ET LA CONCENTRATION EN CARBONE

Pour la détermination expérimentale de cette corrélation, nous avons fait subir un seul traitement d'homogénéisation de 15 heures à 720 °C, suivi d'une trempe à l'eau glacée et, dans certains cas, d'un traitement de 5 minutes à 720 °C. Comme nous le verrons plus loin, ce deuxième traitement a été pratiqué lorsqu'une éprouvette de frottement était utilisée plusieurs fois pour des vieillissements à des températures différentes par exemple.

La figure 10 montre les résultats obtenus pour un diamètre moyen des grains de l'ordre de 50 μ , après déduction de la valeur du fond continu ($Q^{-1} = 0,001$). A titre de comparaison, nous avons représenté sur cette figure les résultats de Lagerberg et Josefsson¹¹.

Les résultats de ces chercheurs montrent une diminution de la valeur maximale du frottement et une augmentation de la limite de solubilité du carbone en phase α avec diminution de la grosseur des grains. Le premier de ces effets a été attribué à la moins grande mobilité des atomes de carbone le long des joints de grains. L'hypothèse que Lagerberg et Josefsson ont faite consiste à dire que le réseau cristallin situé, de part et d'autre des joints et dans leur voisinage, est plus déformé que celui des grains eux-mêmes. Par conséquent, l'application d'une faible contrainte (celle nécessaire à mettre l'éprouvette de frottement interne en vibration) n'est pas suffisante pour provoquer les sauts de diffusion à partir des sites interstitiels situés dans des régions déformées du réseau, vers d'autres sites interstitiels. Le nombre d'atomes de carbone ne contribuant pas de ce fait au frottement

* Apparente.

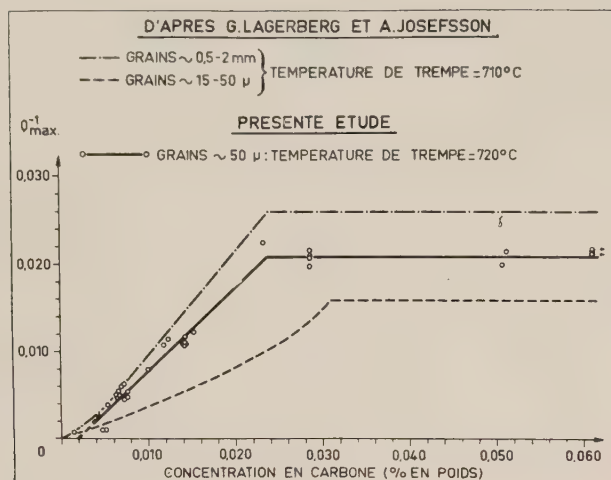


FIG. 10

Variation du frottement interne Q^{-1}_{max} en fonction de la concentration en carbone, pour un diamètre moyen des grains d'environ 50 μ ; comparaison avec les résultats de Lagerberg et Josefsson.

interne augmenterait avec le volume déformé, et donc avec diminution de la grosseur des grains.

Plus récemment, Lagerberg et Wolff¹² ont montré que la présence d'une texture de laminage dans des éprouvettes à grains fins (recristallisées en phase α) pouvait expliquer l'abaissement du frottement interne par rapport aux éprouvettes à gros grains (recristallisées en phase γ), de telle sorte que le mécanisme proposé d'abord par Lagerberg et Josefsson ne jouerait qu'un rôle secondaire. En ce qui concerne l'influence de la dimension des grains sur la solubilité du carbone, celle-ci serait attribuée à un enrichissement du carbone aux joints de grains¹¹.

Comme l'indique la figure 10, les résultats de nos essais se situent plus près des résultats de Lagerberg et Josefsson relatifs aux éprouvettes à gros grains, particulièrement en ce qui concerne le niveau du frottement interne. Ceci peut être attribué à l'absence d'une texture dans nos éprouvettes. La variation de Q^{-1}_{max} en fonction de la teneur en carbone peut donc être représentée par la relation :

$$Q^{-1}_{max} = \rho \times (\% \text{ C en poids}) \quad (13)$$

dans laquelle ρ représente la pente de la courbe expérimentale tracée jusqu'à la limite de solubilité qui est de l'ordre de 0,022 % C.

Cette valeur de ρ est égale à 1 environ dans le cas de nos essais et peut être comparée à celles de Pitsch et Lucke¹³ et de Wepner^{14, 15} qui sont égales à 1,28 et $1,30 \pm 0,02$ respectivement et à celle de 1,2 obtenue par Lagerberg et Josefsson pour les éprouvettes à gros grains.

Nous avons constaté que si la même éprouvette est soumise plusieurs fois à un traitement de 15 heures à 720 °C, le niveau du frottement interne mesuré immédiatement après trempe décroît au fur et à mesure que le nombre des traitements croît. Nous avons pensé que ceci pouvait être dû à une décarburation de l'éprouvette dans l'ampoule scellée sous vide. C'est pourquoi nous avons fait subir une série de traitements de 5 minutes et de 1 heure à 720 °C à une éprouvette ayant déjà subi un premier traitement d'homogénéisation de 15 heures à 720 °C. Tous ces traitements

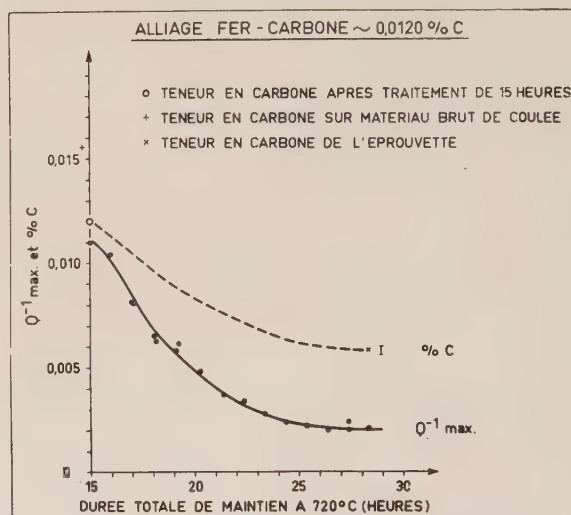


FIG. 11

Variation du frottement interne Q^{-1}_{max} et de la teneur en carbone en fonction du nombre de traitements de 5 mn et de 1 h à 720 °C.

étaient suivis d'une trempe à l'eau glacée, et le frottement interne était mesuré au pic du carbone, immédiatement après trempe. La figure 11 qui représente la variation du frottement interne, Q^{-1}_{max} , et de la concentration en carbone mesurée par analyse chimique en fonction du nombre de traitements thermiques à 720 °C, montre bien la décarburation importante qui résulte des traitements d'une durée de 1 heure. La teneur en carbone initiale, c'est-à-dire après le premier traitement de 15

heures, représente une valeur moyenne déterminée sur une série d'éprouvettes du même alliage.

Il est important de noter que le rapport entre la concentration en carbone et le frottement interne, après un premier traitement de 15 heures à 720 °C n'est pas le même à la fin de la série des différents traitements de 5 minutes et de 1 heure à 720 °C, ce qui permet d'attribuer une partie de la chute de $Q^{-1}_{\max}$ à une diffusion du carbone aux joints des grains. Comme nous l'avons vu plus haut, une telle hypothèse a déjà été formulée par Lagerberg et Josefsson¹¹ pour expliquer l'abaissement du frottement interne avec la diminution de la grosseur des grains. A cet égard notons que le diamètre moyen des grains ne varie pas appréciablement au cours d'une série de traitements de 1 heure et même de 15 heures à 720 °C. Ceci provient du fait que l'écroutissage important des éprouvettes d'essais avant rec-

tification finale ne permet pas un grossissement sensible des grains au cours de recuits répétés en phase α .

La figure 11 montre finalement qu'un traitement de 5 minutes à 720 °C n'a pas d'effet appréciable sur le frottement interne, et par conséquent sur la teneur en carbone, même lorsque l'éprouvette de frottement interne subit une légère oxydation au cours de la trempe. C'est pourquoi nous avons adopté cette durée pour des traitements de trempe et vieillissement répétés sur une même éprouvette. Cette période de 5 minutes permet largement la remise en solution du carbone précipité, si on la compare avec par exemple avec les durées limites de l'ordre de 1 à 5 secondes utilisées par Dijkstra¹⁶. Notons, de plus, que plusieurs chercheurs, dont Lagerberg et Josefsson¹¹ ont utilisé une période de remise en solution du carbone de 5 minutes à des températures voisines de 720 °C.

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux relatifs à la cinétique de la précipitation du carbone après trempe α

I. — MESURES DU FROTTEMENT INTERNE

Compte tenu des résultats des essais préliminaires exposés au chapitre précédent, les mesures du frottement interne effectuées au cours du vieillissement ont été faites à une température constante de 26 °C, pour une amplitude de déformation maximale constante voisine de 4×10^{-5} . Dans tous les cas, les valeurs du frottement interne atteignent un niveau stable d'environ 0,001 à la fin de la précipitation, valeur qui correspond au fond continu mesuré en dehors du pic du carbone à -20 °C, pour l'amplitude de déformation utilisée. C'est donc cette valeur de 0,001 que nous avons utilisée pour Q^{-1}_f , dans l'équation 3 (v. chap. I) pour le calcul de la quantité de carbone précipitée $W(t)$.

1) Influence de la température de vieillissement

Pour une concentration en carbone donnée, l'augmentation de la température de vieillissement de 23 °C à 200 °C par exemple, a pour effet d'accélérer la vitesse de la précipitation,

comme le montre la figure 12 *a*, qui représente l'évolution isotherme du frottement interne $Q^{-1}_{\max}$ en fonction du logarithme décimal de la durée de vieillissement, pour des éprouvettes de l'alliage contenant 0,005 % de carbone. On remarque sur cette figure que les courbes de précipitation peuvent représenter trois stades distincts de la précipitation, à savoir : *a*) une baisse relativement lente de Q^{-1} ; *b*) une chute plus ou moins importante avec augmentation de la durée de vieillissement, puis finalement, *c*) un niveau stable correspondant à la valeur du fond continu. Le changement brusque de pente qui se produit à la fin du premier stade semble apparaître à partir d'une valeur de Q^{-1} d'autant plus faible que la température de vieillissement est plus basse. Notons par ailleurs que les valeurs du frottement interne Q^{-1}_f , mesurées après trempe présentent très peu de dispersion d'un essai à l'autre.

La courbe située en haut et à droite de la figure 12 *b* montre qu'après vieillissement prolongé à 100 °C, le frottement interne ne permet plus de détecter la présence de carbone en solution solide (absence du pic de Snoek); la valeur mesurée de 0,001 pour Q^{-1} correspond au fond continu.

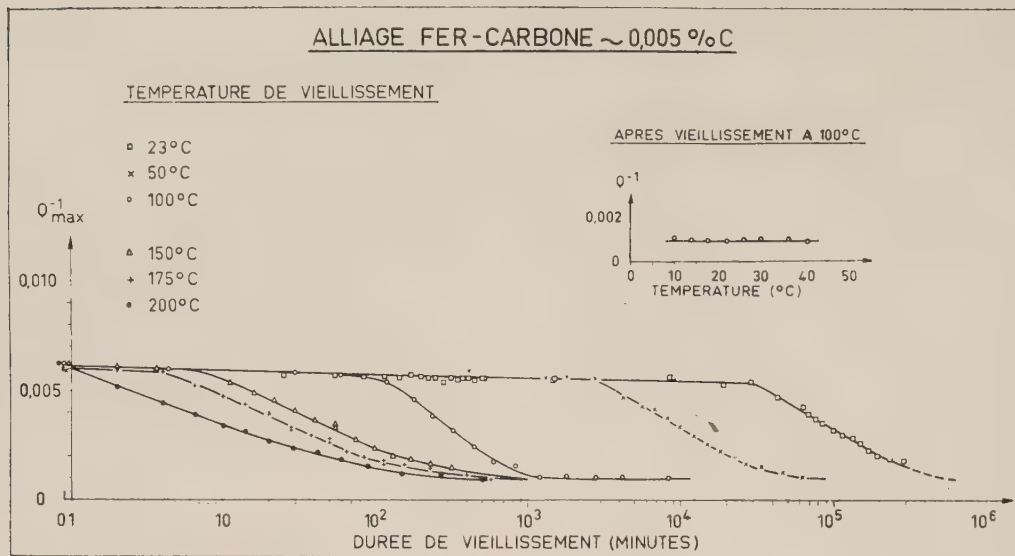


FIG. 12 a

Influence de la température de vieillissement sur l'évolution isotherme du frottement interne $Q^{-1}_{\max}$ en fonction de la durée de vieillissement, pour une concentration en carbone de 0,005 %.

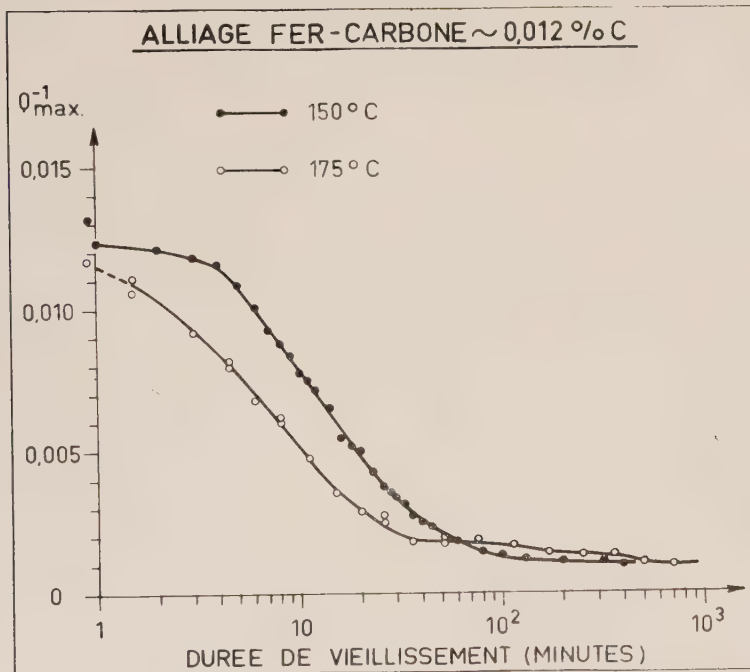


FIG. 12 b

Influence de la température de vieillissement sur l'évolution isotherme du frottement interne $Q^{-1}_{\max}$ en fonction de la durée de vieillissement pour une concentration en carbone de 0,012 % ; anomalie du frottement interne vers la fin d'un vieillissement à 175 °C.

Nous avons remarqué dans certains cas un état quasi-stationnaire du frottement interne précédant le niveau stable de 0,001 à la fin de la précipitation. La figure 12 b illustre cette anomalie pour une éprouvette de l'alliage à 0,012 % C vieillie à 175 °C, alors que l'éprou-

vette vieillie à 150 °C ne la présente pas. La figure 13 montre encore la présence d'un plateau vers la fin de la précipitation à 175 °C, et après environ 20 % de la précipitation à 250 °C, pour l'alliage contenant 0,005 % de carbone.

A partir des courbes représentant la fraction de carbone précipité W en fonction du logarithme décimal de la durée de vieillissement, il est possible de représenter les valeurs de $-\ln(1 - W)$ en fonction de la

durée de vieillissement en coordonnées doublement logarithmiques (figures 14 *a*, *b*, *c* et *d*). On voit que la loi de Wert et Zener est bien vérifiée, notamment pour les températures inférieures ou égales à 100 °C, 150 °C

TABLEAU II

Caractéristiques de vieillissement après trempe α des alliages fer-carbone utilisés

NUMÉRO de l'éprouvette	VALEUR du frottement interne après trempe Q^{-1} . *	TEMPÉRATURE de vieillissement °C	DURÉE de vieillissement $t_{50\%}$ correspondant à $W = 0,5$ mn	EXPOSANT n de l'équation $W = 1 - \exp(-t/\gamma)$
F-15-3	0,0045	~ 23	100 000	1,2
F-8-1	0,0049	~ 23	100 000	1,2
F-8-3	0,0050	50	9 200	1,2
F-15-8	0,0054 ¹	50	7 300	1,2
F-8-4	0,0039	175 - 50 ²	25 000	1,2
F-8-10	0,0059	100	275 (274)	1,2
F-8-2	0,0053	100	275 (274)	1,2
F-15-3	0,0044	50 - 100 ³	275 (274)	1,2
F-8-3	0,0052	150	42 (40,5)	1,0
F-8-3	0,0051	150	48 (46)	1,0
F-8-3	0,0050	175	27,5 (25,5)	0,95
F-15-3	0,0048	50 - 175 ⁴	18 (17)	0,95
F-8-3	0,0052	200	8,5 (8)	$\leq 0,66$
F-8-3	0,0046	225	11,5 (10,5)	0,9
F-8-3	0,0055	225	11,5 (10,5)	0,9
F-15-3	0,0057	250	10,5 (9,5)	1,15

* Après déduction du bruit de fond égal à 0,001.

(1) Alliage à $\sim 0,012\%$ C, trempé à partir de 600 °C, 15 minutes.

(2) Prévieillissement à 175 °C ($W \sim 0,17$).

(3) Prévieillissement à 50 °C ($W \sim 0,16$).

(4) Prévieillissement à 50 °C ($W \sim 0,20$).

N. B. — Les valeurs entre parenthèses sont les durées de vieillissement déduites des périodes cumulées correspondant à la mise en température des éprouvettes.

TABLEAU II (suite)

NUMÉRO de l'éprouvette	VALEUR du frottement interne après trempe $Q^{-1} \%$ *	TEMPÉRATURE de vieillissement °C	DURÉE de vieillissement $t_{50} \%$ correspondant à $W = 0,5$ mn	EXPOSANT n de l'équation $W = 1$ — $\exp(-t/\gamma)$
F-15-12	0,0118	~ 23	39 000	1,15
F-15-13	0,0134	~ 23	44 000	1,15
F-15-8	0,0108	50	4 200	1,15
F-15-9	0,0110	50 ⁵	5 200	1,15
F-15-4	0,0103	100	130 (128,5)	1,2
F-15-6	0,0122	150	12 (9,5)	≤ 1,1
F-15-7	0,0120	~ 23 - 150	6 (5)	1,15
F-15-14	0,0118	175	~ 7,5 (6,0)	≤ 1,1
F-15-14	0,0107	175	~ 7,5 (6,5)	≤ 1,1
F-15-14	0,0109	200	4,5 (3,5)	≤ 1,0
F-15-14	0,0106	225	2,2 (2)	≤ 0,66
F-15-12	0,0113	250	1,5 (1,3)	0,8
F-24-1	0,0208	~ 23	7,800	1,55
F-24-1	0,0207	50	1 400	1,55
F-24-1	0,0208	50	1 850	1,55
F-24-3	0,0197	200 - 50 ⁶	3 000	1,05
F-24-2	0,0245	100	65 (62)	1,2
F-24-2	0,0230	150	6,5 (5,5)	1,2
F-24-1	0,0197	175	2,6 (2,2)	1,2
F-24-3	0,0197	200	2,1 (1,5)	1,2

* Après déduction du bruit de fond égal à 0,001.

(5) Epreuve trempée à -60°C .

(6) Prévieillissement à 200°C ($W \sim 0,56$).

N. B. — Les valeurs entre parenthèses sont les durées de vieillissement déduites des périodes cumulées correspondant à la mise en température des éprouvettes.

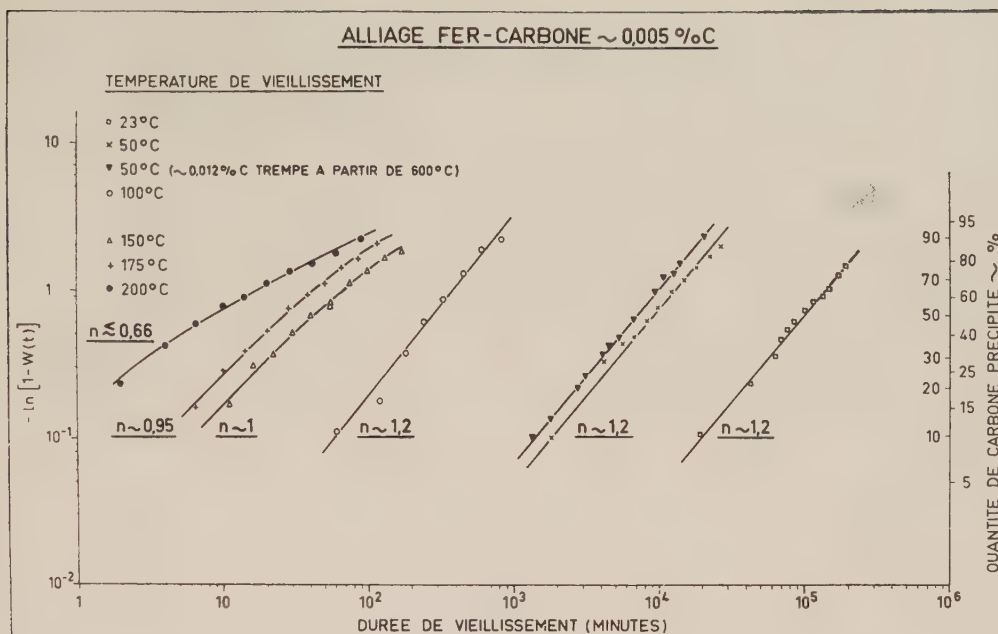


FIG. 14 a

Variation de $-\ln(1 - W)$ en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures pour une concentration en carbone de 0,005 %.

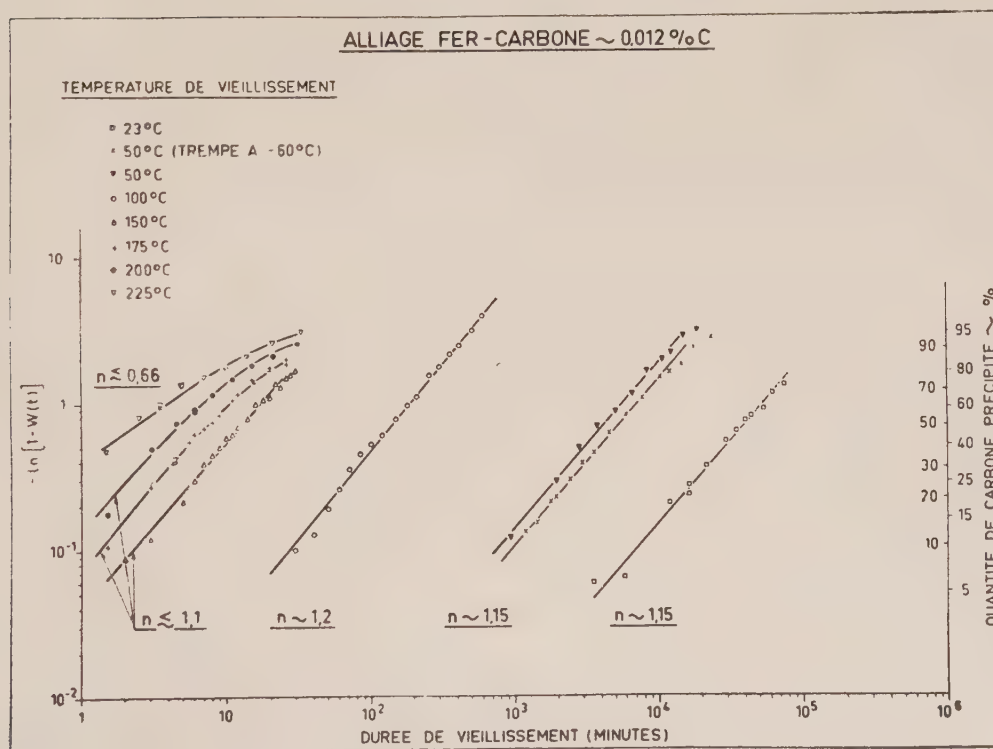


FIG. 14 b

Variation de $-\ln(1 - W)$ en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures, pour une concentration en carbone de 0,012 %.

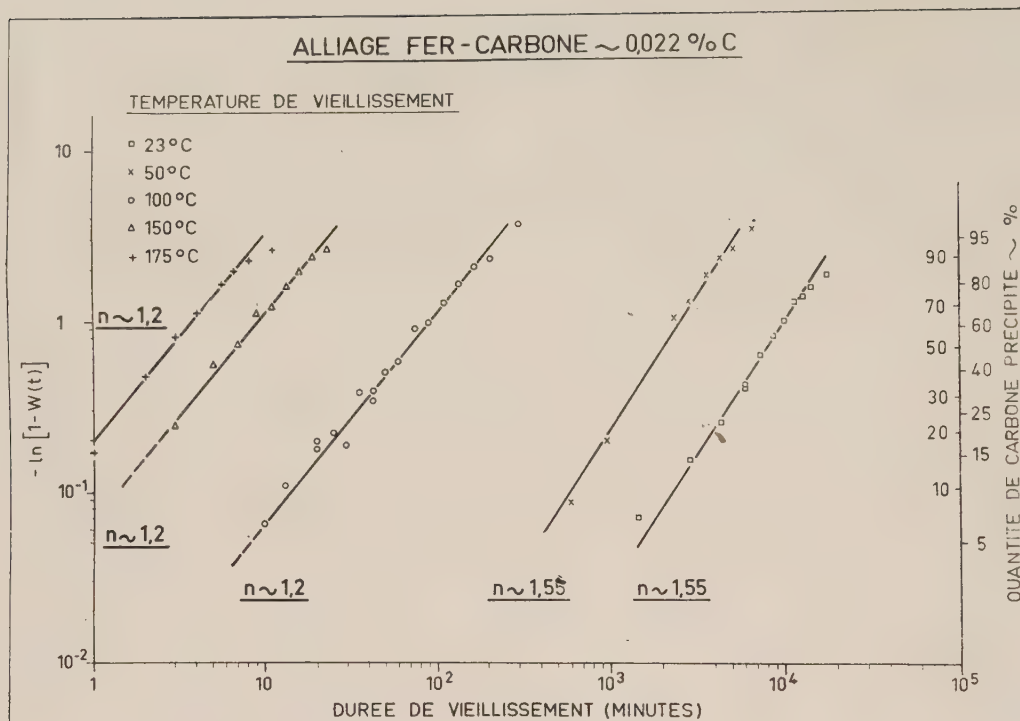


FIG. 14 c

Variation de $-\ln (1 - W)$ en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures, pour une concentration en carbone de 0,022 %.

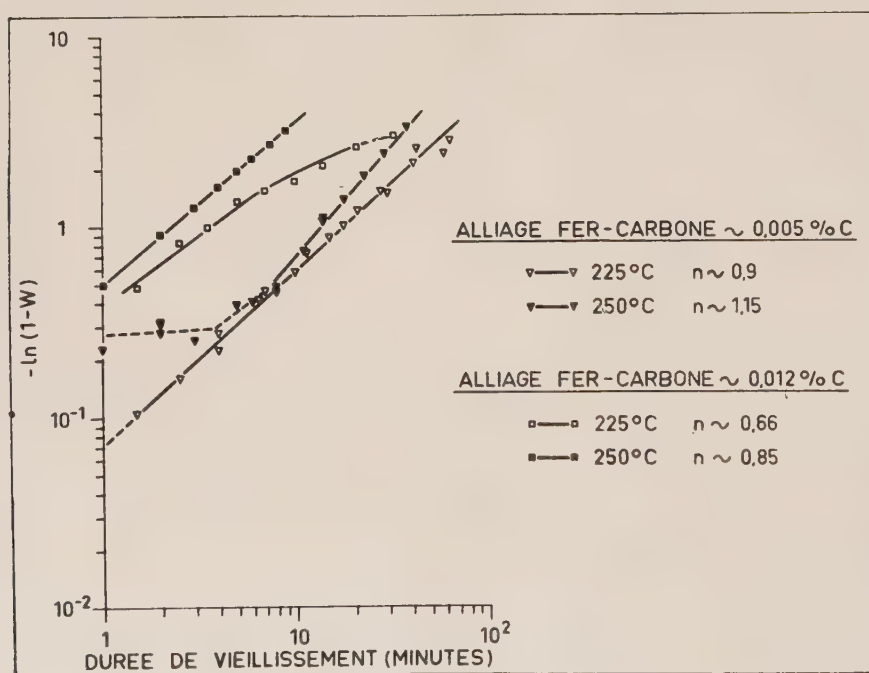


FIG. 14 d

Variation de $-\ln (1 - W)$ en fonction de la durée de vieillissement à 250 °C pour des concentrations en carbone de 0,005 % et 0,012 %.

et 175 °C pour les alliages contenant respectivement 0,005 %, 0,0012 % et 0,022 % de carbone, et jusqu'à environ 80 % de la précipitation. Dans le tableau II figurent les caractéristiques de vieillissement pour les divers essais effectués.

Si l'on prend comme repère, pour évaluer la vitesse de la précipitation, la durée de vieillissement $t_{50\%}$ pour laquelle la moitié du carbone a précipité, on voit d'après la figure 15 a que le logarithme décimal de $t_{50\%}$ est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue du vieillissement pour les trois alliages utilisés, du moins dans un cer-

tiques. En effet, l'exposant n possède une valeur constante comprise entre 1,1 et 1,2 dans le domaine de températures de vieillissement (B); tableau II et figure 14 a, b et c. D'autre part, le premier cas (A) est accompagné d'une valeur élevée de l'exposant n de l'équation de la précipitation (figure 14 c), alors que le deuxième cas (C) est accompagné de faibles valeurs de cet exposant (figure 14 a, b, c et d). Les diverses valeurs de l'exposant n obtenues dans le domaine de températures (C), pour les alliages contenant 0,005 % et 0,012 % de carbone, passent d'abord par un minimum pour croître ensuite avec la température (voir tableau II et figure 14 a, b et d).

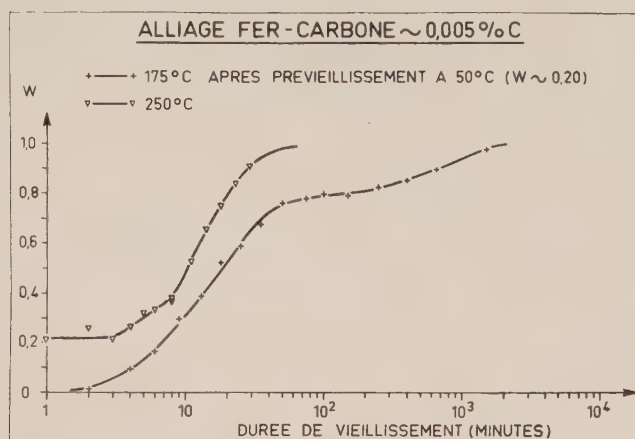


FIG. 13

Variation de la fraction de carbone précipité W en fonction de la durée de vieillissement à 175 °C et 250 °C, pour une concentration en carbone de 0,005 %; anomalie du frottement interne.

tain domaine de températures (B). En effet, on remarque sur la figure 15 a deux cas pour lesquels la pente des droites devient différente. Le premier cas (domaine de températures (A)) qui se produit seulement pour l'alliage le plus riche en carbone, lorsque la température de vieillissement est inférieure à environ 50 °C, correspond à l'anomalie observée récemment par Doremus¹⁰. L'autre cas (domaine de température (C)) se produit lorsque la température est supérieure à 100 °C, 150 °C et 175 °C environ pour les alliages à 0,005 %, 0,012 % et 0,022 % de carbone respectivement.

Les courbes de précipitation correspondant aux zones de températures ainsi délimitées pour chacun des alliages sont accompagnées de valeurs de l'exposant n bien caractéris-

La figure 15 b montre la variation des durées de vieillissement relatives à différentes fractions de carbone précipité, en fonction de l'inverse de la température absolue du vieillissement, pour l'alliage contenant 0,005 % de carbone. Cette façon de représenter les résultats illustre bien la complexité du phénomène de la précipitation du carbone, à différentes étapes du vieillissement, dans le domaine des températures (C).

2) Influence de la concentration en carbone

L'allure générale des courbes de la figure 16 représentant la variation isotherme du frottement interne à 50 °C montre que la préci-

pitation du carbone est d'autant plus rapide que la teneur initiale en carbone de l'éprouvette est plus élevée. Cet effet de la teneur en carbone est encore représenté sur la figure 15 *a* pour les trois alliages utilisés.

3) influence de la température à laquelle la trempe est effectuée

Afin de vérifier l'hypothèse d'un effet possible des tensions ou des défauts réticulaires présents après la trempe sur la vitesse de la précipitation du carbone, nous avons trempé à -60°C une éprouvette contenant 0,012 % de carbone. La figure 14 *b* montre que la cinétique de précipitation à 50°C ne semble pas affectée par la température à laquelle la trempe est effectuée. En effet, les deux courbes relatives à la précipitation à 50°C ont la même pente et les durées de vieillissement correspondant à une même quantité de carbone précipitée ne s'écartent que d'environ 20 %. D'après Wert ¹⁷, les courbes de vieillissement pour un alliage donné peuvent être reproduites avec un écart, sur l'axe des durées de vieillissement, d'environ 20 %.

4) Influence de la présence de précipités de carbure sur la cinétique de la précipitation ou effet de la température de trempe.

Nous avons voulu vérifier si la présence de particules de carbure provenant d'une quantité de carbone plus grande que celle présente en solution solide à la température de trempe, pouvait agir sur la forme de la courbe de précipitation et sur la vitesse de précipitation. C'est ainsi que nous avons remis partiellement en solution le carbone d'une éprouvette vieillie 783 h à 50°C , par traitement à 600°C suivi d'une trempe à l'eau glacée. Puisque l'éprouvette contenait initialement 0,012 % de carbone, environ 0,006 % de carbone ont pu ainsi être remis en solution ¹⁸. En fait, la valeur du frottement interne Q_{max}^{-1} immédiatement après se compare à celle d'une éprouvette contenant environ 0,005 % de carbone trempée à partir de 720°C , ce qui permet une comparaison directe de la cinétique de précipitation de ces deux éprouvettes.

Les résultats de la figure 14 *a* montrent que la présence de particules de carbure n'a pas ou

peu d'effet sur la cinétique de la précipitation, puisque les deux courbes relatives à un vieillissement à 50°C ne s'écartent que d'environ 20 % le long de l'axe des durées de vieillissement.

5) Chaleur d'activation apparente pour la précipitation

Nous avons vu dans la partie bibliographique que la relation ⁵ permettait de calculer la chaleur d'activation H pour le vieillissement. Or, cette équation est exprimée sur la figure 15 *a*, d'une part, dans le cas de la diffusion du carbone dans le fer α ($H = 20,1$ kcal/mole) et, d'autre part, par les trois portions linéaires des courbes expérimentales relatives au vieillissement, dans le domaine de température (B), des alliages fer-carbone utilisés. Les trois portions à peu près parallèles de ces courbes représentent une chaleur d'activation de $16,5 \pm 0,5$ kcal/mole, alors que les trois portions de ces courbes, situées dans le domaine de températures (C), ne permettent pas, semble-t-il, de calculer une énergie d'activation valable, comme nous le verrons plus loin.

6) Etude des conditions de la germination : influence d'un prévieillissement à une température T_1 sur la vitesse de précipitation à une température T_2 .

La figure 17 montre l'influence relative d'un prévieillissement sur la cinétique de la précipitation pour des éprouvettes contenant 0,005 % C et 0,012 % C. Les courbes relatives à un prévieillissement ont été tracées en considérant que la valeur de Q^{-1}_0 (voir équat. 3, chapitre I) doit être prise égale à la valeur de Q^{-1}_t mesurée à la fin du prévieillissement. Ces courbes peuvent alors être comparées à celles relatives à un vieillissement à la même température. Cependant, si l'on veut que cette comparaison soit exacte, il faut tracer celles-ci pour des alliages dont les teneurs de carbone en solution solide correspondent à celles présentes dans les alliages à la fin d'un prévieillissement. Ceci devient nécessaire lorsque la quantité de carbone précipitée au cours du prévieillissement est importante.

En réalité, nous avons tracé sur la figure 17 les courbes expérimentales (sans y mettre les points expérimentaux) pour des alliages vieil-

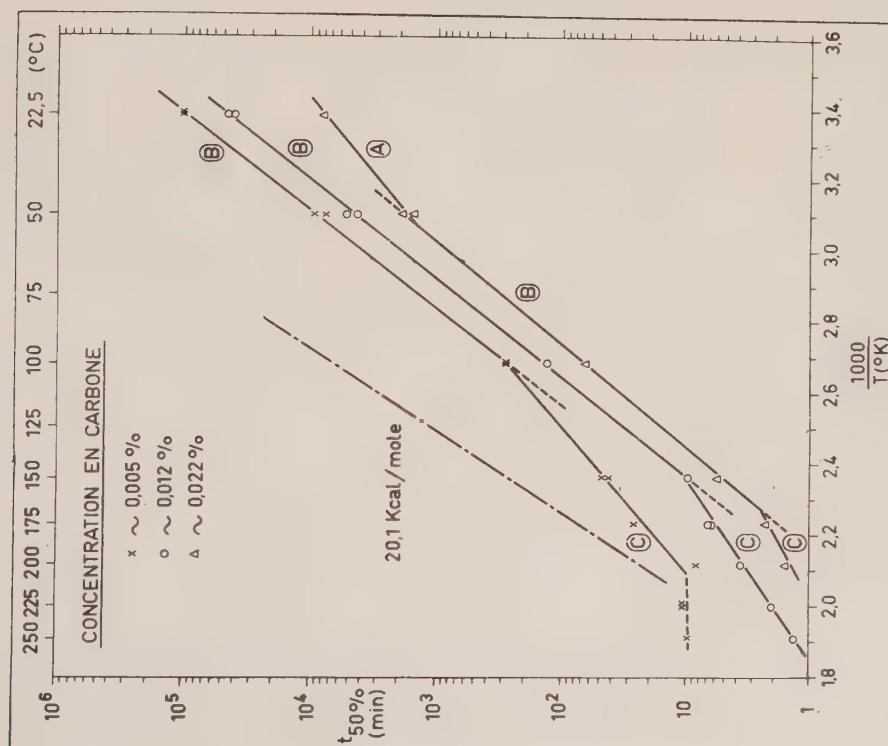


Fig. 15 a
Variation du logarithme décimal de la durée de vieillissement $t_{50\%}$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour différentes concentrations en carbone.

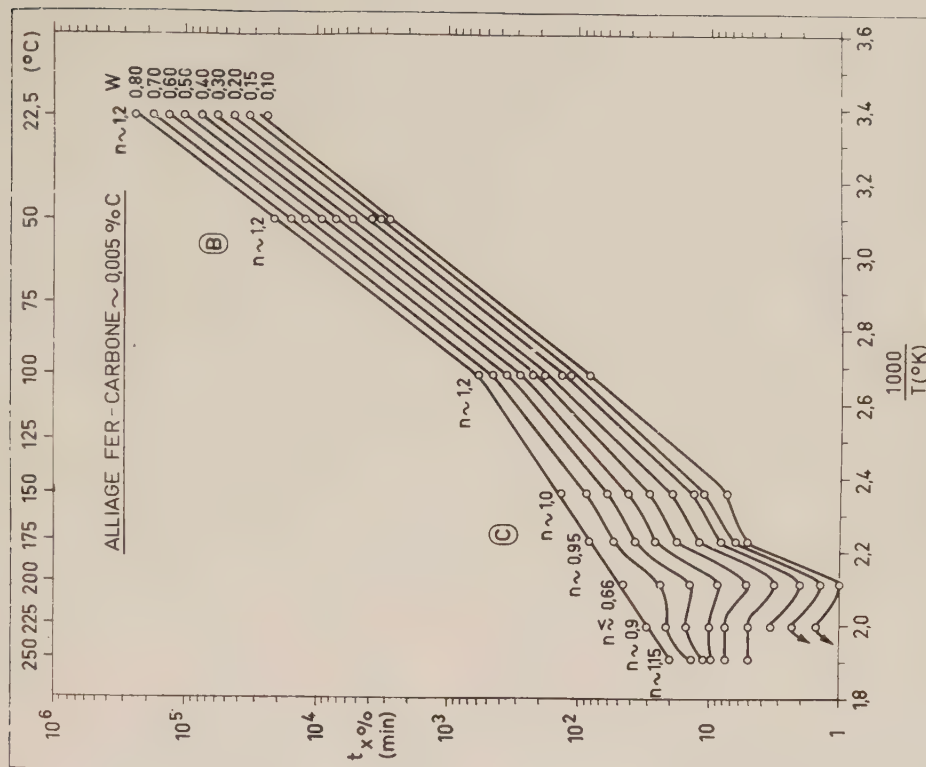


Fig. 15 b
Variation du logarithme décimal de la durée de vieillissement $t_x\%$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour une concentration en carbone de 0,005 %.

lis sans prévieillissement et ayant des teneurs en carbone identiques à celles des éprouvettes prévieillies. Nous avons, d'autre part, tracé des portions de droites relatives à des alliages dont les teneurs de carbone en solution solide sont les mêmes que celles présentes dans les éprouvettes à la fin d'un prévieillissement. Ceci a pu être réalisé en première approximation en utilisant les valeurs ($t_{50} \%$) obtenues d'après la droite $\log_{10} (t_{50} \%) = f(\% C)$ provenant des résultats de la figure 15 a.

La figure 17 montre, pour l'alliage à 0,012 % C, qu'un prévieillissement de 96 heures à 23 °C augmente la vitesse de précipitation à 150 °C d'environ 100 % par rapport à une éprouvette vieillie à 150 °C immédiatement après trempe. Notons que ces deux éprouvettes vieillies à 150 °C ont été homogénéisées et trempées ensemble dans le même tube de

silice. La fraction de carbone W précipitée au cours du prévieillissement est de l'ordre de 0,05 et correspond à une durée de vieillissement à partir de laquelle s'amorce la chute importante du frottement interne.

Pour les éprouvettes de l'alliage contenant environ 0,005 % C, un prévieillissement à 50 °C provoquant la précipitation d'environ 20 % du carbone en solution solide, n'a pas d'effet appréciable sur la précipitation à 100 °C, alors qu'il augmente la vitesse de précipitation à 175 °C d'environ 35 %. Si l'éprouvette trempée est d'abord portée à 175 °C pendant une durée de vieillissement correspondant à environ 20 % du carbone précipité, la vitesse de précipitation à 50 °C est alors diminuée de plus de 150 % par rapport à une éprouvette vieillie à 50 °C immédiatement après trempe.

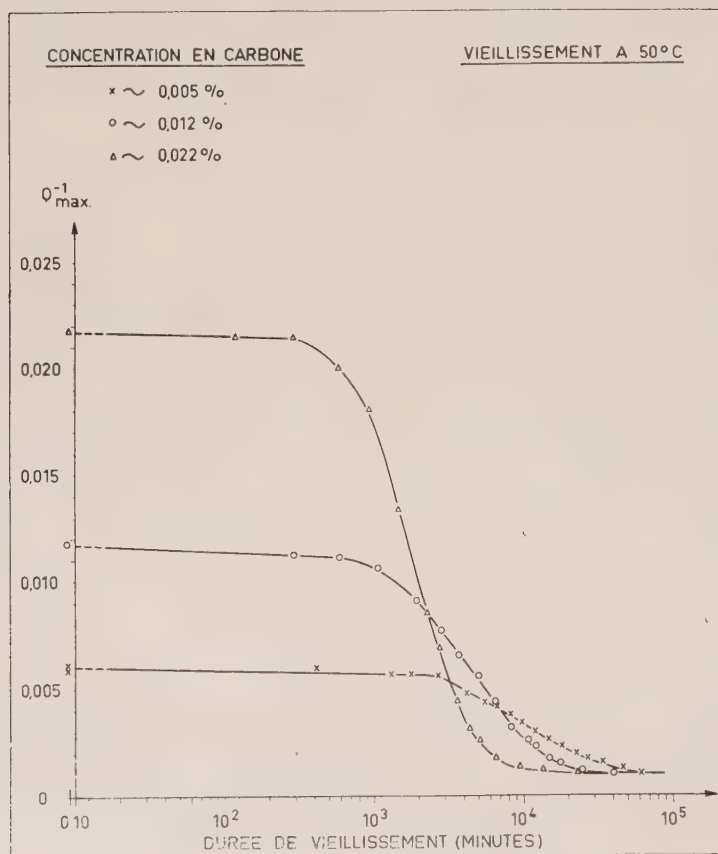


FIG. 16

Influence de la teneur en carbone sur l'évolution du frottement interne Q^{-1}_{max} en fonction de la durée de vieillissement à 50 °C.

TABLEAU III a

Variation des caractéristiques mécaniques après vieillissement à 50 °C après trempe α Alliage fer-carbone $\sim 0,005 \% C$

DURÉE de vieillissement mn	LIMITE élastique σ (kg/mm ²)	$\Delta \sigma$ (kg/mm ²)	CHARGE maximale F (kg/mm ²)	ALLONGEMENT à la charge maximale ε (%)	FRACTION de carbone précipité W
0	10,45 ₅	—	24,32	27,8	0
240	11,06	0,60 ₅	24,82 ₅	31	0,04
555	11,67 ₅	1,22	26,32 ₅	32,2	0,06
1 015	10,98	0,52 ₅	25,45	30,9	0,08
1 900	12,36 ₅	1,91	25,1	27,5	0,09
3 000	12,89	2,43 ₅	25,27 ₅	29,5	0,14
4 500	14,81	4,35 ₅	26,03	26,6	0,26
7 200	15,94	5,48 ₅	26,03	23,8	0,41
11 990	16,82	6,36 ₅	25,43	20,7	0,60
20 160	18,23	7,77 ₅	25,55	24	0,78
31.680	17,50	7,04 ₅	24,45	24,7	0,89

TABLEAU III b

Variation des caractéristiques mécaniques après vieillissement à 100 °C après trempe α Alliage fer-carbone $\sim 0,005 \% C$

DURÉE de vieillissement mn	LIMITE élastique σ (kg/mm ²)	$\Delta \sigma$ (kg/mm ²)	CHARGE maximale F (kg/mm ²)	ALLONGEMENT à la charge maximale ε (%)	FRACTION de carbone précipité W
0	9,99	—	24,57	41	0
130	10,55	0,56	24,16	34,6	0,19
215	12,22	2,23	23,6	40,4	0,4
350	13,39	3,40	22,44	43	0,6
450	13,02	3,03	24,44	31,2	0,71
580	14,25	4,26	23,98	37,2	0,8
900	15,13	5,14	23,46	40,8	0,9
2 000	15,92 ₅	5,93 ₅	22,45	39,6	0,97

TABLEAU III c

Variation des caractéristiques mécaniques après vieillissement à 150 °C après trempe α
Alliage fer-carbone $\sim 0,005 \% C$

DURÉE de vieillissement mn	LIMITE élastique σ (kg/mm ²)	$\Delta \sigma$ (kg/mm ²)	CHARGE maximale F (kg/mm ²)	ALLONGEMENT à la charge maximale ϵ (%)	FRACTION de carbone précipité W
0	11,92	—	26,43	29	0
6	12,18	0,26	25,525	27,5	0,07
11	12,77	0,85	26,075	33,3	0,15
20	13,02	1,10	20,175	29,8	0,3
40	14,00	2,08	25,825	26,2	0,49
70	15,25	3,33	25,075	29,9	0,64
125	15,87	3,95	24,525	28,5	0,78
200	15,77	3,85	24,15	26,4	0,85
400	15,92	4,00	22,825	24,7	0,9
1 000	14,23	2,31	21,85	29,5	0,96

TABLEAU III d

Variation des caractéristiques mécaniques après vieillissement à 175 °C après trempe α
Alliage fer-carbone $\sim 0,005 \% C$

DURÉE de vieillissement mn	LIMITE élastique σ (kg/mm ²)	$\Delta \sigma$ (kg/mm ²)	CHARGE maximale F (kg/mm ²)	ALLONGEMENT à la charge maximale ϵ (%)	FRACTION de carbone précipité W
0	9,44	—	23,32 ₅	37,8	0
1 1/2	10,08	0,64	23,7	35,8	0,02
3	10,17 ₅	0,73 ₅	24,17 ₅	41,9	0,03
6	11,97	2,53	25,27 ₅	36,9	0,13
10	12,05	2,61	25,3 ₅	40,9	0,25
20	11,51	2,01	23,02 ₅	34,8	0,41
50	11,34	1,90	22,12 ₅	36,7	0,67

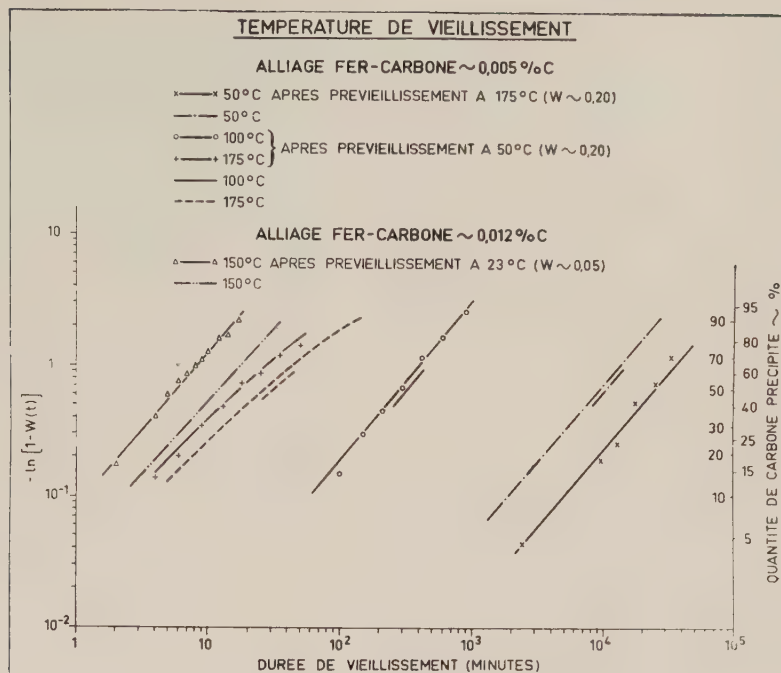


FIG. 17

Variation de $-\ln(1 - W)$ en fonction de la durée de vieillissement, pour différentes conditions de germination, pour des concentrations en carbone de 0,005 % et 0,012 %.

II. — CARACTERISTIQUES DE TRACTION

Les résultats d'essais de traction d'éprouvettes de l'alliage à 0,005 % de carbone vieilles à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 175 °C sont représentés dans les tableaux III a, b, c et d respectivement. Les courbes effort-déformation obtenues par enregistrement photographique ont permis dans tous les cas d'observer le phénomène du palier accompagné ou non d'une chute caractéristique de la charge lorsqu'apparaît une limite élastique supérieure. C'est la valeur de la charge au palier ou celle de la charge minimale que nous avons utilisée pour le calcul de la limite élastique. Pour ce qui est de l'allongement à la charge maximale, celui-ci a été calculé par rapport à une longueur utile des éprouvettes de 10 mm, dans le cas des éprouvettes vieilles à 50 °C et 150 °C, et par rapport à une longueur utile de 5 mm, dans le cas des essais après vieillissement à 100 °C et 175 °C.

Les résultats obtenus montrent d'abord que les caractéristiques mécaniques correspondant à l'état brut de trempe sont reproductibles d'un groupe d'essais à l'autre, sauf en ce qui concerne les allongements qui ont été obtenus

sur deux types différents d'éprouvettes. D'autre part, parmi les caractéristiques mesurées, seule la limite élastique varie d'une façon systématique avec la durée de vieillissement. C'est ainsi que nous avons représenté la variation $\Delta\sigma$ de la limite élastique obtenue après différentes périodes de vieillissement, par rapport à l'état brut de trempe. Ces résultats sont représentés aux tableaux III a à d et sur la figure 18. On voit que la limite élastique croît jusqu'à une certaine valeur maximale qui est d'autant plus élevée que la température de vieillissement est basse. De plus, la valeur maximale de $\Delta\sigma$ semble être atteinte un peu avant que la totalité du carbone soit précipitée, sauf peut-être dans le cas du vieillissement à 100 °C pour lequel on n'observe pas de chute de $\Delta\sigma$ au delà du maximum; voir tableaux III a à d.

III. — EXAMENS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

La structure micrographique des échantillons de l'alliage contenant 0,005 % C environ trempés à l'eau glacée à partir de 720 °C et

vieillis à 175, 200 et 250 °C, est représentée sur les figures A à F.

Dans certains cas, les particules observées ont été extraites sur la réplique de carbone; elles apparaissent alors plus noires que dans le cas où seule l'empreinte des précipités est visible. Il n'a pas été possible d'obtenir de raies de diffraction à partir des répliques de carbone, probablement à cause du très faible volume des particules qui ont pu être extraites.

Vieillissement à 175 °C

Les figures A, B et C montrent qu'après vieillissement de 500 minutes à 175 °C ($W \sim 0,9$ d'après les mesures de frottement interne), les carbures ont la forme de plaquettes qui semblent s'être formées préférentiellement le long de certains plans cristallographiques; il est fréquent de voir deux particules qui se coupent à angle droit. La forme de plaquettes est bien mise en évidence lorsque les particules font un angle différent de 90° avec la surface observée. Dans certains cas aussi, les particules de carbure apparaissent aux joints et aux sous-joints (figures B et C), ce qui semble indiquer une précipitation du carbone aux dislocations. La densité des particules est d'environ $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ et la longueur des plus grosses particules atteint à peu près 10 000 Å.

La structure de l'échantillon vieilli à 175 °C (voir fig. 8) est comparable à celle observée

par Doremus (fig. 4, réf. 10 bis) sur un alliage fer-carbone à 0,012 % C, vieilli 4 heures à 120 °C. La structure du carbure observé par Doremus a pu être identifiée par diffraction des électrons; elle correspondrait à un réseau quadratique assez voisin de celui de la martensite. Il s'agirait donc d'un carbure métastable très différent par sa structure du carbure ϵ et de la cémentite.

Vieillissement à 200 °C

Après vieillissement de 500 minutes à 200 °C ($W \approx 1,0$) il semble que le carbure observé à 175 °C soit encore présent, mais qu'un autre carbure apparaissant sous la forme de dendrites se soit formé (voir figure D). Selon les observations, notamment de Leslie et de ses collaborateurs (voir réf. 26), il s'agirait dans ce dernier cas de cémentite*.

* Leslie et ses collaborateurs ont observé, lors du vieillissement après trempe α d'alliages fer-carbone, que la cémentite croît sous la forme de dendrites, sur des plans $\{110\}_a$ dans les directions $\langle 111 \rangle_a$. Les deux directions $\langle 111 \rangle_a$ le long d'un plan $(110)_a$ font un angle de $70^\circ 32'$. Les particules de cémentite peuvent croître sur un ou plusieurs plans $\{110\}_a$ à partir d'un centre commun. Un angle de 90° entre les branches des dendrites pourrait indiquer une croissance sur deux plans $(110)_a$ perpendiculaires.

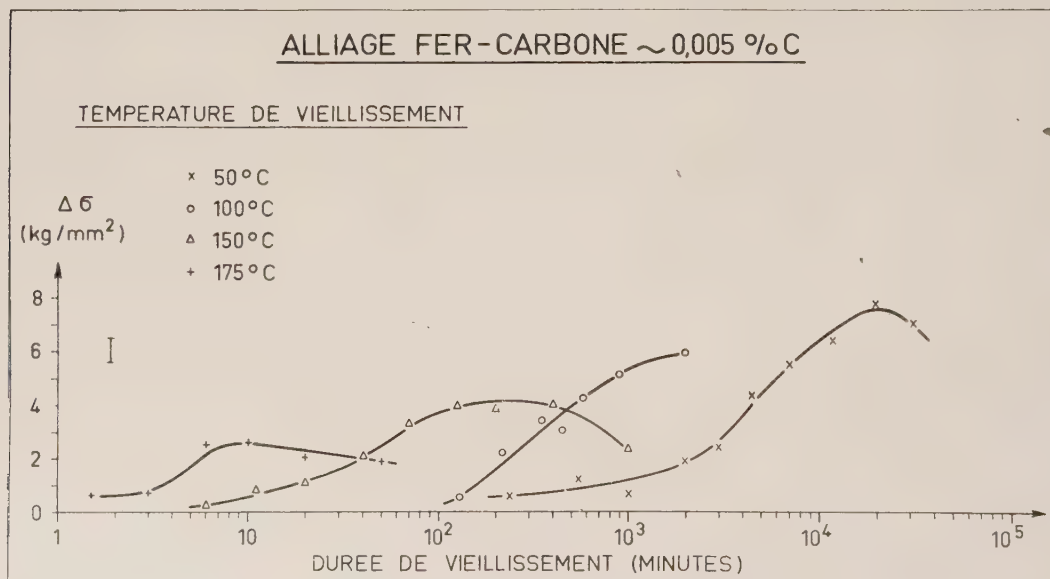


Fig. 18

Variation par rapport à l'état brut de trempe, de la limite élastique inférieure ($\Delta \sigma$) en fonction de la durée de vieillissement à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 175 °C, pour une concentration en carbone de 0,005 %.



Fig. A

Alliage fer-carbone à 0,005 % C, vieilli 500 mn à 175 °C (W ~ 0,9). Carbure métastable (plaquettes) × 11 000 (× 1,5 pour reproduction)

μ



Fig. B

Alliage fer-carbone à 0,005 % C, vieilli 500 mn à 175 °C. Carbure métastable.

Alignement de précipités dans un grain, probablement le long d'un sous-joint.

× 9 000 (× 1,5 pour reproduction).

μ



Fig. C

Alliage fer-carbone à 0,05 % C, vieilli 500 mn à 175 °C. Carbure métastable. Précipités dans un joint. × 12 000 (× 1,5 pour reproduction).

μ



175 °C
× 12 000
μ



Alliage fer-carbone à 0,005 % C
vieilli 500 mn à 200 °C ($W \sim 1,0$).
Carbure métastable et cémentite
(dendrites).
× 9 000 (× 1,5 pour reproduction).
μ



200 °C.
× 8 000 (× 1,5 pour reproduction).
μ

FIG. D



($\times 1,5 \times 7\,000$ pour reproduction).

μ

Fig. E
Alliage fer-carbone à 0,005 % C, vieilli 50 mn à 250 °C. Cémentite.

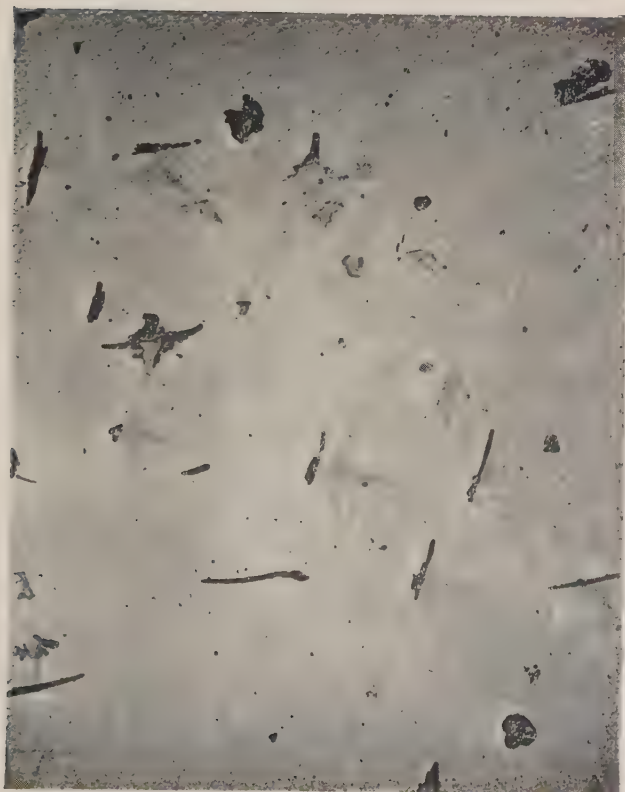


Fig. F

Alliage fer-carbone à 0,005 % C, vieilli 50 mn à 250 °C. Cémentite.

$\times 4\,000$ ($\times 1,5$ pour reproduction).

μ



$\times 6\,000$

μ

Sur la figure D on remarque au moins trois directions pour les plaquettes qui ne correspondent pas nécessairement avec les directions des axes des dendrites. On peut se demander si un certain nombre des plaquettes observées sous forme de bâtonnet ne sont pas simplement des particules de cémentite vues en bout ou de profil, comme l'a suggéré Leslie ²⁶.

La densité des particules semble plus grande qu'après vieillissement à 175 °C. Il est particulièrement difficile de dire si les petites taches observées à côté des particules mieux définies sont les traces de carbures ou des taches d'oxydation. Toutefois leur nombre par rapport aux micrographies à 175°, laisse à penser que beaucoup sont des carbures. Abstraction faite de ceux-ci, on trouve une densité de particules de l'ordre de 10^3 cm^{-2} .

Vieillissement à 250 °C

Les figures E et F relatives à un vieillissement de 50 minutes à 250 °C ($W \sim 1,0$) montrent la présence de dendrites de cémentite, mieux définies et en plus grande proportion qu'après vieillissement à 200 °C. Il est intéressant de remarquer que les dendrites ou leur trace (figure E notamment) sont fréquemment en contact avec des bâtonnets (plaquettes) d'aspect analogue à ceux observés à plus basse température. Nous pensons que ceux-ci sont des amas de dendrites qui se sont formées perpendiculairement à la surface de l'échantillon, plutôt que des plaquettes du carbure métastable qui auraient servi de site de germination pour les dendrites adjacentes. L'épaisseur et la forme plus ou moins régulières de ces bâtonnets semblent montrer qu'il s'agit bien de dendrites de cémentite.

CHAPITRE V

I - Discussion

1) DISCUSSION GENERALE SUR LA CINETIQUE DE LA PRECIPITATION DES ELEMENTS EN INSERTION DANS LE FER α

Les courbes représentant l'évolution du frottement interne ou la fraction de l'élément précipité W en fonction du logarithme de la durée de vieillissement dans le cas d'un seul type de précipité peuvent résulter de l'action de l'un ou l'autre des mécanismes suivants :

a) Croissance de germes existant dès le début du vieillissement;

b) Germination continue au cours du vieillissement et croissance des germes par diffusion.

La plupart des interprétations des résultats expérimentaux reposent sur l'hypothèse que presque tous les germes aptes à la croissance sont présents immédiatement après trempe, ou se forment en un temps très court par rapport à la durée de vieillissement nécessaire à la précipitation d'une quantité mesurable de l'élément en insertion (mécanisme a). Dans certains domaines de température l'énergie d'activation calculée à partir des courbes de précipitation du carbone est assez voisine de

celle correspondant à la diffusion du carbone; de plus le fait de conduire la précipitation à deux températures différentes en alternant la température de début et de fin de la précipitation, ne semble pas affecter la valeur de l'énergie d'activation ^{10, 19} : le mécanisme a est donc vraisemblable.

Cependant, dans d'autres domaines de températures, la possibilité de l'existence du mécanisme b n'est pas à écarter comme le montre la complexité des résultats publiés jusqu'à présent. Il faut distinguer ici entre les différents types de sites de germination possibles : les dislocations d'une part, et autres défauts dans la matrice, tels que lacunes, atomes étrangers, d'autre part. Les résultats de mesures du frottement interne de Kunz ²⁰ (voir chapitre I), sembleraient indiquer que pendant la germination des précipités, la quantité de carbone en solution solide dans la matrice peut diminuer notablement. Kunz a, en effet, montré que l'évolution isotherme à 25 °C du frottement interne peut s'accompagner d'une première baisse de Q^{-1} , qui peut dépasser 50 %, jusqu'à un niveau qui correspondrait au début de la précipitation des carbures. Kunz a attribué cette première baisse du frottement interne à la ségrégation d'atomes de carbone aux dislocations, jusqu'à saturation de celles-ci. La

germination se ferait ensuite spontanément et sans nouvel obstacle, dès que les nuages ainsi formés seraient assez gros.

On peut calculer, au moyen de la relation suivante, la proportion de carbone (en poids) qui ségrège aux dislocations :

$$x = \frac{Z M L}{d n \alpha} \quad (14)$$

où Z est le nombre d'atomes de carbone par plan atomique pouvant se loger dans une dislocation-coin,

d le nombre d'Avogadro,

N la densité de l'éprouvette ($\sim 8 \text{ g/cm}^3$),

α la valeur moyenne des distances inter-réticulaires le long d'une ligne de dislocations ($\sim 2,28 \times 10^{-8} \text{ cm}$),

M le poids moléculaire du carbone,

L la densité des dislocations.

On trouve, en prenant L égal à 10^8 cm^{-2} et Z égal à 10, une proportion de carbone en poids de 10^{-7} difficilement appréciable par mesure du frottement interne. Le nombre pris pour la densité des dislocations dans un fer trempé peut être considéré comme étant du bon ordre de grandeur, alors que la valeur utilisée pour Z est incertaine, puisque des valeurs comprises entre 1 et 118 ont déjà été rapportées dans la littérature²¹⁻²⁵. Les résultats de Kunz, pour $x \sim 0,0025 \text{ \% C}$ et $L = 10^8 \text{ cm}^{-2}$, donneraient pour Z une valeur supérieure à 1 000. On voit donc que cette méthode de calcul comporte un certain nombre d'incertitudes; elle ne permet, ni de calculer avec précision la fraction de carbone qui ségrège aux dislocations, ni de voir si le nombre d'atomes ainsi rassemblés est suffisant pour que les carbures se forment presque spontanément, sans nouvelle phase de germination.

Il y a cependant une autre méthode qui permet de se rendre compte s'il y a une germination appréciable au cours de la précipitation. Cette méthode consiste à observer, notamment à l'aide de lames minces examinées en transmission au microscope électronique, si le nombre de particules de carbures augmente avec la durée de vieillissement. C'est ainsi que les observations récentes de Leslie²⁶ ont permis de mettre en évidence, à basse température, une germination des carbures dans la matrice, sans rapport avec les dislocations; le nombre de germes croît avec la durée de vieillissement à 60°C dans un alliage fer-carbone-manganèse contenant $0,017 \text{ \% C}$ et $0,45 \text{ \% Mn}$.

Remarques relatives aux valeurs de l'exposant n

La forme de la loi de précipitation peut également donner des indications précieuses sur les mécanismes qui interviennent au cours de la précipitation. En particulier, la valeur de l'exposant n de l'équation de Wert et Zener, $W = 1 - \exp(-t/\gamma)^n$, est très importante à étudier. Nous indiquons ci-dessous quelles sont les valeurs de cet exposant, déduites de considérations théoriques, dans le cas de certaines hypothèses simples.

a) *Cas où tous les germes sont présents dès le début du vieillissement.*

Dans l'hypothèse où les atomes du soluté se déplacent sous l'action d'un gradient de concentration, l'exposant n dépend de la forme des précipités²⁷. S'il y a appauvrissement d'atomes de soluté en avant du précipité en train de se former, la loi de croissance est donnée par Zener²⁷ sous la forme :

$$S = \alpha_\lambda (Dt)^{1/2} \quad (15)$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant (fer α),

t est le temps,

α_λ est un coefficient sans dimension, fonction de certaines valeurs des concentrations du soluté; l'indice λ se rapporte au nombre de dimensions considérées,

et S est :

a) la demi-largeur d'une plaquette (croissance en une dimension ($\lambda = 1$) si l'on considère que la plaquette croît en largeur seulement,

b) le rayon d'un cylindre (croissance radiale; $\lambda = 2$),

c) le rayon d'une sphère; $\lambda = 3$.

Si les conditions géométriques sont telles que la zone, où la concentration en soluté décroît, reste égale à elle-même lorsque le précipité grossit (cas par exemple d'un disque croissant radialement d'une façon uniforme), la croissance est directement proportionnelle au temps t . Ainsi, d'après Zener, on a pour une sphère, $n = 3/2$; pour un disque, $n = 5/2$, pour un cylindre, $n = 4/2$. En effet, pour une sphère, le rayon croît comme $t^{1/2}$; pour un disque, l'épaisseur croît comme $t^{1/2}$, mais le rayon croît comme t ; pour un cylindre, le rayon croît comme $t^{1/2}$, et la longueur comme t .

En réalité, ces exposants obtenus pour le volume des particules se rapportent davantage à la forme de la zone de la matrice d'où viennent les atomes de soluté, qu'à la forme des précipités. Ainsi, de petits précipités cylindriques assez régulièrement répartis dans la matrice donneront probablement une loi de précipitation en $n \sim 3/2$.

Dans l'hypothèse où la force agissant sur les atomes de soluté est celle due au champ de contraintes exercées par les dislocations, on a une loi en $t^{2/3}$ ²¹. Notons que de nombreuses objections ont été soulevées récemment par Doremus¹⁰ quant à l'application de la théorie de Cottrell et Bilby²¹ à la précipitation du carbone après écrouissage. Les valeurs expérimentales de n varient notamment avec le taux d'écrouissage; elles décroissent quand le taux d'écrouissage augmente. Doremus a proposé que la précipitation du carbone, après écrouissage ou *en l'absence d'écrouissage (après trempe)* se produit par germination et croissance des carbures aux dislocations; les différentes valeurs obtenues pour n peuvent résulter de la distribution des précipités le long des réseaux de dislocations ou sur les dislocations isolées. Dans le cas de sous-joints n serait égal à $1/2$, et dans le cas de dislocations isolées n vaudrait 1.

b) Cas de la germination continue.

Dans le cas simple où la vitesse de germination est constante (en fonction du temps), n augmente d'une unité par rapport aux cas précédents. En effet, si la vitesse de formation des germes dZ/dt peut être exprimée par une relation de la forme $dZ/dt = K_1(t - \tau)^m$, et l'augmentation de volume (croissance) d'une particule de carbure dV par une relation de la forme $dV = K_2\tau^n$, la fraction de carbone précipité $W(t)$ devient :

$$W(t) = \int_0^{\tau = -t} K_1(t - \tau)^m \cdot K_2\tau^n d\tau \quad (16)$$

qui se réduit à :

$$W(t) = \frac{K_1 K_2}{m + n + 1} [\tau^{n+1} \cdot (t - \tau)^m]_{\tau = -t}^0 \quad (16 \text{ bis})$$

$$= -\frac{2 \cdot K_1 K_2 t^{m+n+1}}{m + n + 1} + \dots$$

Or, pour dZ/dt constant m est égal à zéro. On a donc :

$$W(t) = -\frac{2 \cdot K_1 K_2 t^{n+1}}{n + 1} + \dots \quad (16 \text{ ter})$$

c) Il est à remarquer que ce qui précède n'est valable que dans le cas d'un phénomène de précipitation unique. En effet, lorsque deux types de précipités apparaissent simultanément ou successivement, la loi de précipitation peut être modifiée d'une façon qu'il est difficile de prévoir.

2) DISCUSSION DES RESULTATS DE LA PRESENTE ETUDE

A) Effet de la température de vieillissement

La température de vieillissement a pour double rôle d'agir sur la nature des germes et la vitesse de germination, puis sur la vitesse de croissance des germes. Par ailleurs, la nature même de la phase qui précipite peut varier avec la température. Dans cette section, nous verrons d'abord, grâce aux résultats de nos essais relatifs à des vieillissements préalables (prévieillissements), si les conditions de la germination varient avec la température. Nous montrerons ensuite dans quelle mesure les résultats (représentés sur la figure 15 a) relatifs à la cinétique de la précipitation peuvent être interprétés, soit dans l'hypothèse d'un changement du mode de germination avec la température, soit en supposant qu'il y a précipitation d'un carbure métastable, de cémentite, ou des deux à la fois selon la température.

a) Conditions de la germination.

Les résultats d'essais de prévieillissement que nous avons exposés au chapitre IV, section 6 (voir fig. 17) semblent montrer qu'il y a germination continue au cours d'un vieillissement à des températures pas trop élevées. En effet, l'augmentation de la vitesse de précipitation à 150 °C et à 175 °C à la suite d'un prévieillissement à 23 °C et à 50 °C respectivement, semble indiquer qu'il s'est formé des germes au cours du prévieillissement, et que ces germes, stables à la température du vieillissement subséquent, ont joué le rôle de centres de précipitation. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Wert²⁸ dans le cas de la précipitation de l'azote.

La très faible augmentation de la vitesse de précipitation à 100 °C, à la suite d'un vieillissement préalable à 50 °C (voir fig. 17), peut être due au fait que la vitesse de germination à 100 °C n'est pas négligeable par rapport à celle à 50 °C.

La diminution de la vitesse de précipitation à 50 °C lorsque le vieillissement préalable a été effectué à 175 °C (voir fig. 17), montre que la vitesse de germination décroît avec l'augmentation de la température, en accord avec la théorie de Volmer (voir éq. 8, chap. I).

Comme nous l'avons vu dans la section 1 b, la valeur minimale de n compatible avec l'hypothèse d'une germination continue est $n + 1$, soit $1/2 + 1 = 3/2$. Ceci ne semble pas compatible avec nos essais de prévieillissement, mais permet peut-être d'expliquer les valeurs de n voisines de 3/2 obtenues avec l'alliage à 0,022 % C vieilli à basses températures.

b) *Possibilité d'interprétation des résultats dans l'hypothèse d'un changement du mode de germination.*

Lorsque la température de vieillissement est voisine de la température à laquelle la trempe est effectuée, c'est-à-dire voisine de la température ambiante (domaine A pour l'alliage le plus riche en carbone, et début du domaine B pour les autres alliages), la vitesse de précipitation dW/dt est contrôlée d'abord par la vitesse de germination, puis par la croissance des germes. Nous admettons donc qu'en plus des germes existant au moment de la trempe, certains germes peuvent se former tout au moins au cours du premier stade de vieillissement, comme semblent l'indiquer nos résultats de prévieillissement à 23 et 50 °C. Nous admettons de plus que dans les domaines de températures A et B, les sites de germination sont à la fois les dislocations et d'autres défauts intracristallins (probablement des lacunes). Il convient maintenant de faire une distinction entre l'anomalie correspondant au domaine A*, observée seulement pour l'alliage à 0,022 % C, et le domaine de températures B pour lequel les trois alliages semblent se comporter de façon identique.

Comme Leslie²⁶ nous pensons que la transition entre les domaines B et A, lorsque la température décroît, doit être attribuée à une augmentation du nombre d'atomes de carbone qui précipitent dans la matrice ailleurs qu'aux dislocations. Cependant, puisque cette transition n'est observée que pour un alliage contenant environ 0,022 % de carbone, il doit y avoir un plus grand nombre de sites de germination, en dehors des dislocations, dans un tel alliage. Par ailleurs, une explication complémentaire consiste à dire que la vitesse de germination augmente avec la concentration en carbone en solution solide (voir éq. 8,

chap. I); ceci peut expliquer, croyons-nous, l'absence de l'anomalie correspondant au domaine A pour les alliages contenant 0,012 et 0,005 % C, ainsi que l'augmentation de la température de transition entre les domaines B et C, avec la concentration en carbone.

Au fur et à mesure que la température croît dans le domaine B, la vitesse de précipitation ^{50%} augmente. Or, la vitesse de germination diminue quand la température croît. La précipitation est donc contrôlée par la croissance du fait de l'augmentation du coefficient de diffusion du carbone. Dans le domaine B, l'exposant n est à peu près constant pour les trois alliages, et la variation de $\log_{10}(t_{50\%})$ avec l'inverse de la température absolue est linéaire et permet de calculer une énergie d'activation de $16,5 \pm 0,5$ kcal/mole; cette valeur est voisine de celle obtenue par Doremus, mais inférieure à celle correspondant à la diffusion du carbone.

Dans le domaine de température C, les sites préférentiels de la germination seraient uniquement les dislocations. La précipitation préférentielle du carbone aux dislocations au-dessus d'une certaine température critique (150 °C, pour un alliage Fe-Mn-C à 0,017 % C et 0,45 % Mn et >200 °C, pour un alliage Fe-C à 0,014 % C) a été observée systématiquement par Leslie et ses collaborateurs^{26, 30}. Ce fait pourrait être expliqué en partie par une instabilité des autres sites de germination situés ailleurs dans la matrice. En effet, les résultats d'un essai de prévieillissement à 175 °C (domaine C) pour l'alliage à 0,005 % C semblent indiquer une diminution du nombre de germes dans ce domaine de température. Par ailleurs, l'explication suivante a été récemment suggérée²⁹ pour la transition entre les domaines B et C : au cours de la précipitation, la force agissant sur la migration des atomes de carbone se compose de deux termes³⁰; l'un dû à l'interaction élastique, l'autre au gradient chimique. Lorsque le premier agit seul, on trouve une loi en $n = 2/3$ ²¹; l'action du deuxième relève l'exposant n ³¹. Cette action doit se manifester surtout à basse température, et disparaître au-dessus d'une température critique où le gradient chimique devient négligeable sur une distance égale à la distance moyenne des dislocations. Le passage

* Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'anomalie correspondant au domaine A (vitesse de précipitation anormalement élevée et augmentation de n) a déjà été observée par Doremus¹⁰.

de $n \sim 1$ à $n \sim 2/3$ quand la température croît se produit au delà de 100, 150 et 175 °C environ selon la teneur en carbone de l'alliage.

Les explications précédentes ne rendent pas compte de l'augmentation de n pour les températures supérieures du domaine C. Nous proposons ci-après (section c) une hypothèse qui pourrait expliquer cette anomalie.

c) *Interprétation des résultats dans l'hypothèse de la précipitation de deux types de carbures.*

Une autre cause possible du changement de pente des courbes $\log_{10}(t_{50\%}) = f(1/T)$ et des variations de n dans le domaine des températures C, réside dans l'apparition d'un deuxième type de carbure qui se formerait au cours de la précipitation. Cette explication suppose que la transition entre les types de carbures envisagés, carbure métastable et cémentite, se produit au cours même de l'appauvrissement de la matrice en carbone et peut provoquer l'apparition d'un palier sur les courbes de précipitation. Cette hypothèse est rendue vraisemblable par les observations suivantes.

C₁) Leslie et al.^{26, 32} ont observé sur des lames minces examinées en transmission au microscope électronique qu'au cours du vieillissement d'un alliage fer-carbone contenant 0,014 % C après trempe à partir de 730 °C, le carbure qui se forme à des températures inférieures à 150 °C est isomorphe avec le nitrure Fe_{16}N_2 et n'apparaît que le long des plans $\{100\}_\alpha$, aussi bien aux dislocations qu'ailleurs dans la matrice. Ce carbure a été observé à 100 °C après vieillissement de 24 heures, ce qui correspond à la précipitation totale du carbone d'après nos mesures de frottement interne sur l'alliage à 0,012 % C.

A 150 °C, à ce carbure métastable se substitue la cémentite qui se forme sur les plans $\{100\}_\alpha$ après 100 minutes de vieillissement à cette température. Or, cette durée de vieillissement correspond dans le cas de notre alliage à 0,012 % C à un taux de précipitation d'environ 96 %.

Pour des températures supérieures à 150 °C, la cémentite a été observée beaucoup plus tôt, par exemple après une période de vieillissement de 5 minutes à 200 °C, ce qui correspond dans le cas de nos essais à environ 50 % du carbone précipité (voir fig. 14 b). On peut dire que, plus la température est élevée, plus il

reste du carbone en solution lors de la transition entre le carbure métastable et la cémentite; ceci correspond probablement à la variation de la solubilité du carbure métastable en fonction de la température.

Nos observations par microscopie électronique pour un taux de précipitation W de 0,9 à 1 environ, confirment assez bien celles de Leslie relatives à l'apparition de deux types de carbures. A 175 °C le carbure observé a la forme de plaquettes, alors qu'à 200 °C, il s'est formé aussi des dendrites (cémentite). Il est assez difficile cependant de savoir si la cémentite s'est formée à partir des plaquettes du carbure métastable ou indépendamment de ceux-ci. A 250 °C, seule la cémentite semble s'être formée.

C₂) Les figures 12 b et 13 montrent que la vitesse de précipitation à 175 °C est considérablement ralentie vers la fin du vieillissement; un état quasi stationnaire de Q^{-1} ou de $W(t)$ précède la précipitation du carbone restant en solution solide. Cette anomalie est à rapprocher de celle observée par Doremus¹⁰, et correspondrait à l'apparition d'un deuxième carbure*. Nous avons observé également d'autres plateaux plus ou moins bien définis, notamment à 150, 200 et 250 °C. Ce dernier plateau peut être observé sur la figure 13 pour l'alliage contenant 0,005 % C. La figure 19 représente la variation de la teneur en carbone correspondant à ces plateaux en fonction de l'inverse de la température absolue. La chaleur de solution correspondante est de l'ordre de 10 000 cal/mole. Nous n'insisterons pas sur le degré de certitude de cette valeur, étant donné le petit nombre de résultats expérimentaux. Nous pensons néanmoins que la courbe de la figure 19 se rapporte à une solubilité apparente du carbure métastable (voir réf. 34).

Nous avons représenté sur la figure 20 une vue schématique de notre interprétation de l'influence de la température sur la précipitation du carbone, dans laquelle les deux phases de la précipitation ont été à dessein nettement séparées. Dans le schéma A, nous admettons qu'aux températures T_1 et T_2 (domaine des températures B), seul le carbure métastable se forme au cours de la précipitation, et qu'à

* Doremus cependant pense que la solubilité du carbure métastable dépend peu de la température, au moins entre 27 °C et 170 °C, puisque la quantité de carbone en solution solide correspondant au plateau ou à l'état stationnaire qu'il a observé était constante. C'est la valeur du frottement interne correspondant à ce plateau ($Q^{-1} = 1,1 \times 10^{-3}$) qu'ils a utilisée pour Q^{-1}_x .

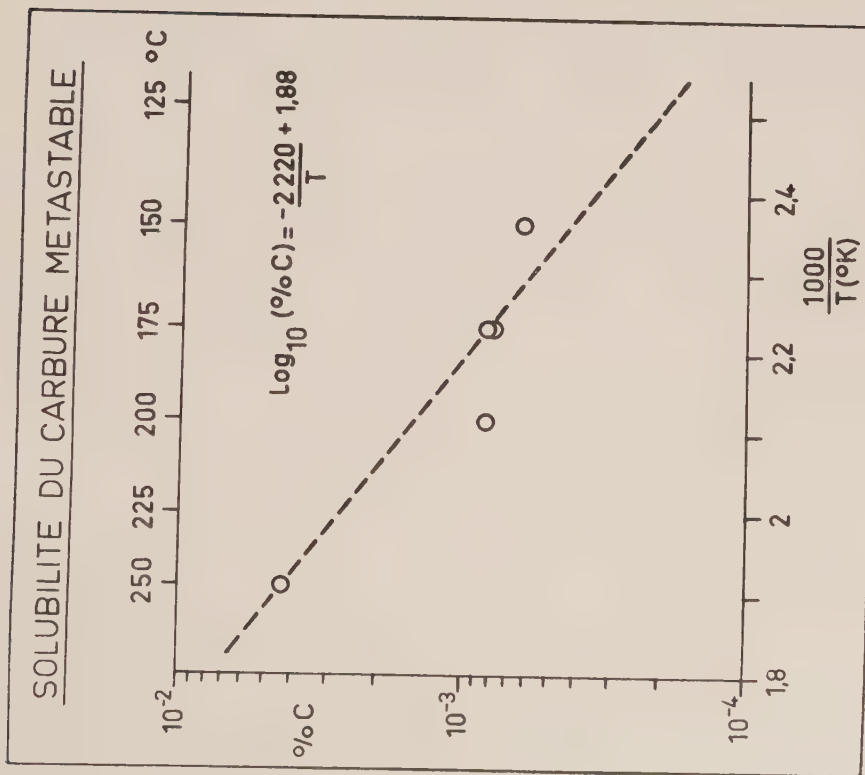


FIG. 19
Variation de la solubilité du carbure métastable dans le fer α en fonction de la température.

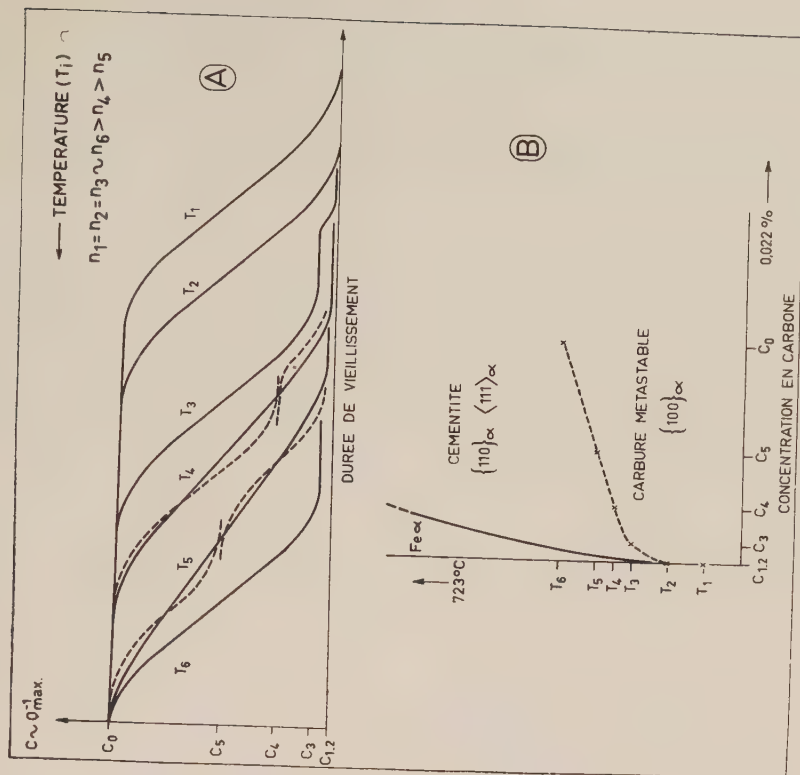


FIG. 20

Représentation schématique des modifications dans la cinétique de la précipitation (schéma A) dues à la nature des carbures formés (schéma B) au cours du vieillissement à différentes températures.

la température T_6 (fin du domaine C) seule la cémentite peut se former. Nous supposons, de plus, que l'exposant n dans ces deux cas est à peu près le même. A la température T_3 (début du domaine C), la portion supérieure de la courbe de la précipitation correspondrait à la précipitation du carbure métastable jusqu'au plateau dont la hauteur C_3 serait proportionnelle à la quantité de carbone en équilibre avec ce carbure (schéma B). Le changement de pente des courbes en trait plein aux températures T_4 et T_5 serait le résultat de la formation successive du carbure métastable et de la cémentite, la précipitation de ces deux carbures étant représentée par les courbes en trait discontinu. Les concentrations C_4 et C_5 correspondant à la transition entre ces deux carbures (limite de solubilité du carbure métastable) sont représentées sur le schéma B. De même, la solubilité limite de la cémentite dans le fer α (hauteur des plateaux inférieurs — en trait plein) est représentée par la courbe à gauche du schéma B. La solubilité de ces deux phases (carbure métastable et cémentite) peut être représentée par une équation de la forme :

$$\ln [C]_{\text{sat}} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{cte} \quad (18)$$

où $[C]_{\text{sat}}$ est la limite de solubilité du carbone

en équilibre avec la phase considérée,

ΔH est la chaleur de solution par molécule-gramme de la phase précipitée.

Pour la cémentite, Fast¹⁵ a indiqué l'équation suivante :

$$\log_{10} [\% C] = \frac{-2200}{T(^{\circ}\text{K})} + 0,50 \quad (18 \text{ bis})$$

Contrairement au cas de l'azote¹⁶, la présence d'un état stationnaire du frottement interne pour différentes fractions du carbone précipité n'a jamais été rapportée à notre connaissance. Cependant, le schéma que nous venons de donner (fig. 20) est confirmé par les faits expérimentaux rapportés ci-dessus en C_1 et C_2 , et peut expliquer les variations de l'exposant n et de $t_{50\%}$ dans le domaine de température C. Nous indiquons en appendice comment nos résultats relatifs à l'alliage contenant 0,005 % C permettent d'obtenir différentes valeurs pour n et $t_{50\%}$ lorsque deux types de carbures se forment en différentes proportions au cours de la précipitation; voir figures 22 a et b.

Ainsi, la plus faible valeur expérimentale obtenue pour n , soit 2/3 environ, peut correspondre à la formation de la cémentite vers

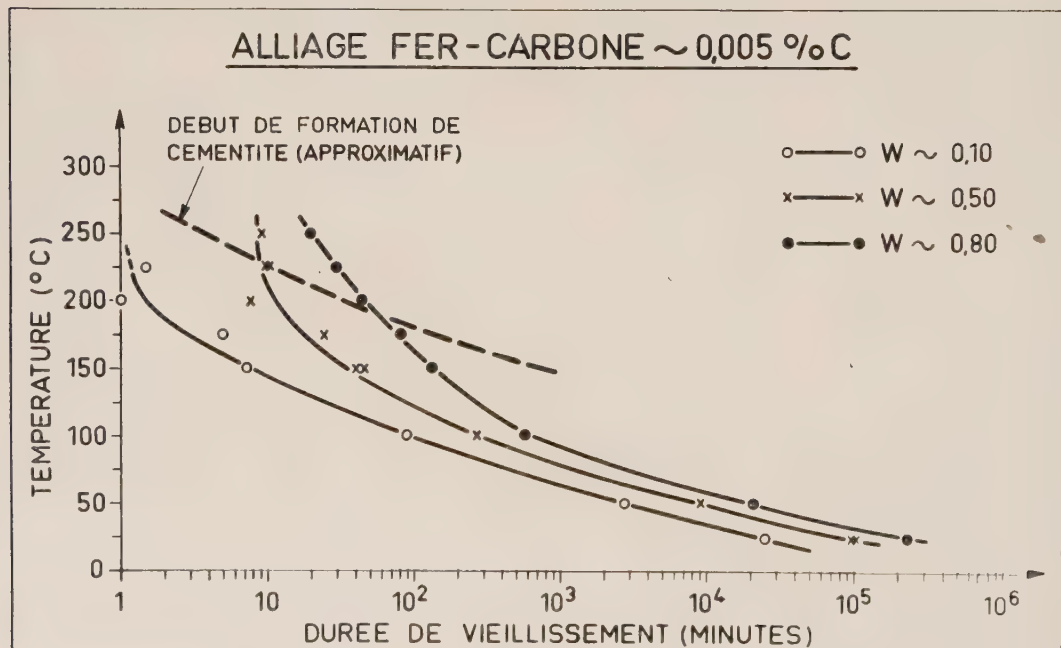


FIG. 21

Représentation sous forme de diagramme T-T-T de la précipitation du carbone dans le fer α , pour un alliage fer-carbone contenant 0,005 % C environ.

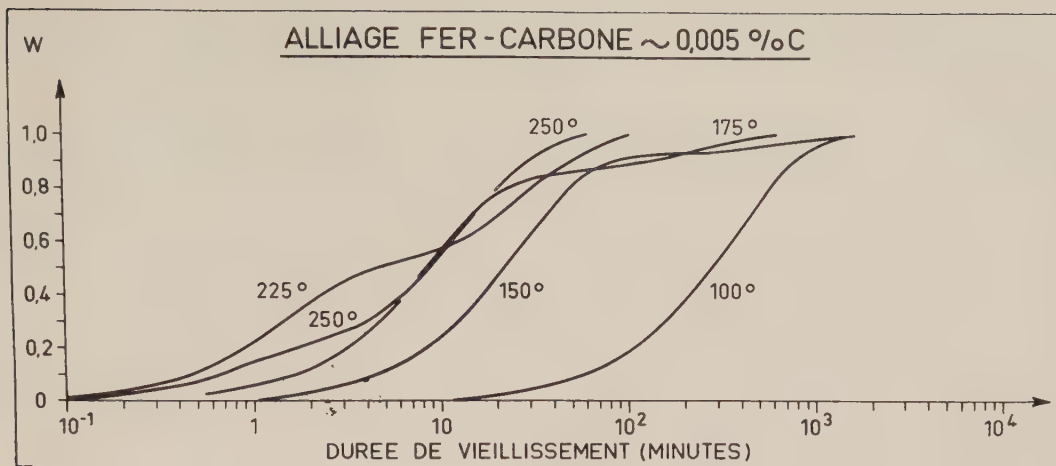


FIG. 22 a

Variation de la fraction de carbone précipité W en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures, pour différentes proportions de carbure métastable et de cémentite. Alliage fer-carbone à $0,005 \% C$.

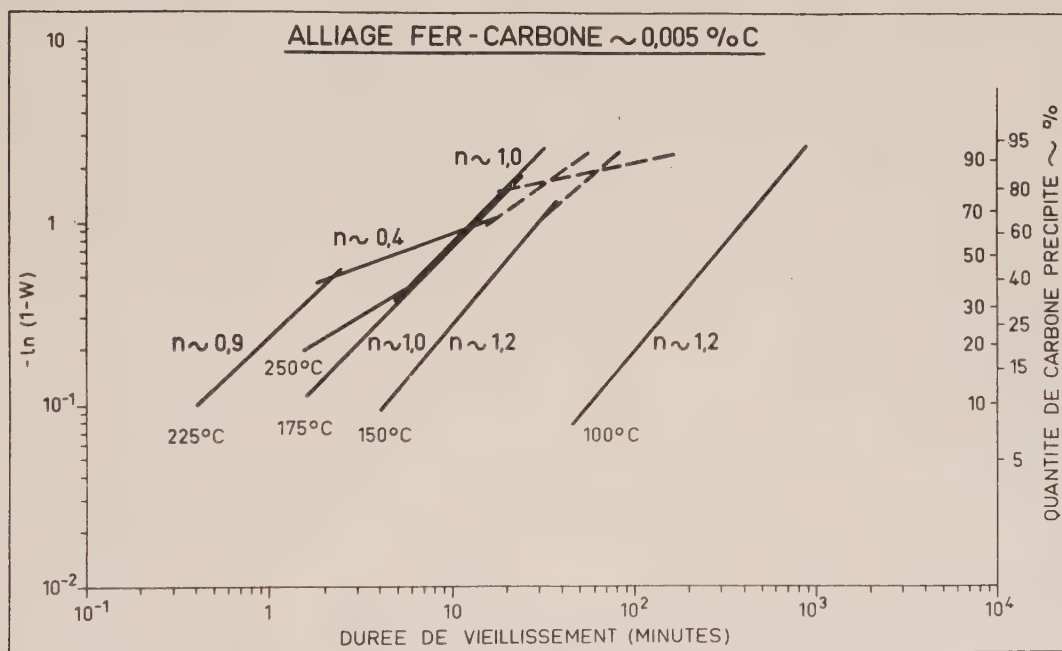


FIG. 22 b

Variation de $-\ln(1 - W)$ en fonction de la durée de vieillissement; d'après les courbes de la figure 22 a.

50 % du carbone précipité. Le fait qu'on n'observe pas de plateau sur les courbes de précipitation, pour $W \sim 0,50$, comme l'indique le schéma de la figure 20, pourrait être dû à une dissolution du premier carbure au cours de la précipitation du second. Dans ces con-

ditions, les valeurs de n sont difficiles à interpréter.

On peut spéculer sur la nature du premier carbure : s'agit-il d'un carbure ayant un réseau quadratique semblable à celui de la mar-

tensite, et isomorphe avec la nitrure Fe_{16}N_2 ²⁶, ou du carbure ϵ (Fe_3C) hexagonal ? Une étude par diffraction des électrons au moyen de lames minces d'extraction obtenues à partir des alliages que nous avons utilisés, devrait permettre de répondre à cette question.

Compte tenu des considérations précédentes, nous avons représenté sous la forme d'un diagramme T-T-T (courbes en C) les résultats expérimentaux relatifs à la précipitation du carbone dans l'alliage contenant 0,005 % C; voir figure 21. Les courbes en trait plein représentant la précipitation de 10, 50 et 80 % du carbone en solution solide ont été tracées à partir des résultats de la figure 15 b. La courbe en trait discontinu relative au début de la formation de la cémentite a été estimée d'après les plateaux observés sur les courbes de frottement interne, et d'après les observations micrographiques. La forme même des courbes en trait plein (relèvement vers les températures élevées) indique la précipitation d'un autre type de carbure, et confirme encore la représentation schématique de la figure 20.

B) Effet de la concentration en carbone

L'effet de la concentration en carbone (initialement en solution solide dans la matrice) sur la vitesse de la précipitation est généralement attribué à une augmentation du nombre de germes avec la concentration. On peut alors se demander si le nombre de sites de la germination est aussi fonction de la teneur en carbone. Si tel est le cas, il faudrait que ces sites soient autres que les dislocations, puisque l'on peut admettre que la densité des dislocations pour une même série de traitements mécanique et thermique, est à peu près constante d'un alliage à l'autre. Leslie²⁶ a indiqué récemment que, à basse température, les lacunes individuelles ou les amas de lacunes provenant de la trempe étaient des sites possibles pour la germination; leur nombre pourrait être fonction de la teneur en éléments interstitiels. Signalons d'ailleurs que les résultats d'une étude récente consacrée à la cinétique de la précipitation de l'azote dans le fer α , au moyen d'observations de lames minces en transmission³³, montrent qu'après vieillissement pendant une ou deux heures à 100 °C, la densité des particules de nitrures

est beaucoup plus grande dans un alliage contenant 0,043 % N que dans un alliage contenant 0,022 % N.

Nous pensons que l'accroissement de la vitesse de précipitation, ainsi que l'élévation des températures correspondant à la transition entre les domaines A, B et C, avec la concentration en carbone peuvent être expliqués par la présence d'un plus grand nombre de germes, en dehors des dislocations, dans les alliages les plus chargés en carbone. Cela tend à minimiser le rôle des dislocations, et l'effet qu'on leur attribue sur l'exposant n .

C) Variation de la limite élastique

L'augmentation de la limite élastique inférieure avec la durée de vieillissement, pour une concentration en carbone et une température de vieillissement données, peut être attribuée partiellement à un accroissement de la stabilité des dislocations du fait de la ségrégation progressive du carbone le long de celles-ci, ou dans leur voisinage immédiat. Il faut cependant distinguer le cas où il y a seulement des précipités sur les dislocations, et celui où l'on a à la fois des précipités sur les dislocations et ailleurs dans la matrice. Dans ce dernier cas, les précipités contribuent aussi à l'augmentation de la limite élastique.

La chute subséquente de $\Delta\sigma$ au delà d'une certaine durée de vieillissement, peut être expliquée par la coalescence des précipités à la fois dans la matrice et le long des dislocations. Cependant, dans le cas du vieillissement à 175 °C, on peut penser que la diminution relativement lente de $\Delta\sigma$ au delà de sa valeur maximale, est probablement liée au début de formation de la cémentite, en accord avec la forme des courbes de frottement interne obtenues à 175 °C. La présence de fines particules de cémentite contribuerait ainsi à maintenir un niveau relativement constant pour $\Delta\sigma$, jusqu'à coalescence de ces particules.

L'augmentation du maximum de la limite élastique quand la température de vieillissement décroît, semble confirmer la présence de particules de carbure plus petites et d'autant plus nombreuses que la température est basse. Ce résultat est tout à fait comparable à celui rapporté récemment par Keh et Wriedt³³ pour la précipitation de l'azote.

II - Conclusions

Les résultats relatifs à la précipitation du carbone que nous venons de décrire et de discuter montrent que les phénomènes en jeu sont beaucoup plus complexes qu'on ne le supposait jusqu'ici. En particulier, nous avons observé que la vitesse de précipitation n'est pas une fonction simple de la température absolue du vieillissement et que l'énergie d'activation apparente calculée dans un certain domaine de températures (différentes d'ailleurs pour les trois alliages étudiés) est inférieure à celle qui a été mesurée pour la diffusion du carbone dans le fer α .

D'une façon générale, nous avons observé que lorsque la température de vieillissement croît, l'exposant n de l'équation de Wert et Zener décroît en passant par une gamme de valeurs constantes et augmente ensuite au delà d'une certaine température. Ces variations de n sont accompagnées de changements dans la variation de $t_{50\%}$ avec l'inverse de la température absolue du vieillissement, et permettent de définir trois domaines de température A, B et C pour lesquels la cinétique de la précipitation n'est pas la même. Nous avons essayé d'expliquer ces résultats à l'aide de deux hypothèses différentes.

La première hypothèse fait intervenir, d'une part, un changement du mode de germination avec la température et, d'autre part, une différence dans les conditions de la croissance des germes. La transition entre les domaines A et B (valeurs de l'exposant n d'environ $3/2$ dans le domaine A, et voisines de $1,15$ dans le domaine B) a déjà été observée par Doremus, et doit être attribuée, comme l'a suggéré Leslie, à une augmentation aux basses températures du nombre d'atomes de carbone qui précipitent dans la matrice ailleurs qu'aux dislocations. La transition entre les domaines B et C pourrait être expliquée de la façon suivante : au cours de la précipitation la force agissante sur la migration des atomes de carbone se compose de deux termes, l'un dû à l'interaction élastique, l'autre au gradient chimique. Lorsque le premier agit seul, on trouve une loi en $n = 2/3$; l'action du deuxième relève l'exposant n . Cette action doit se manifester surtout à basse température (domaine B), et disparaître au-dessus d'une température critique où le gradient chimique devient négligeable sur une distance égale à la distance moyenne des

dislocations. Cette hypothèse n'explique pas cependant l'augmentation de l'exposant n au delà d'une certaine température du domaine C.

La deuxième hypothèse * repose sur la formation de deux types de carbures au cours même de l'appauvrissement de la matrice en carbone et permet d'expliquer l'anomalie correspondant au domaine C. A basse température (domaines A et B), il se forme un carbure métastable; au fur et à mesure que la température croît dans le domaine C, la proportion de cémentite qui apparaît devient de plus en plus importante jusqu'à ce que finalement la cémentite soit seule à se former au cours de la précipitation. Les variations dans la proportion des deux carbures qui se forment et l'apparition éventuelle d'un état stationnaire de la précipitation qui précède la formation de la cémentite, peuvent alors expliquer les différentes valeurs obtenues pour n et $t_{50\%}$ aux températures considérées : dans le domaine de températures où la précipitation se fait en deux stades (domaine C), il en résulte un étalement de la courbe de précipitation et une diminution de la valeur de n relative à la courbe globale. Comme l'existence de deux types de carbures a été prouvée micrographiquement, nous pensons que cette hypothèse doit être retenue de préférence à la précédente pour le domaine C. Il reste à identifier ces carbures, et à montrer si la formation de la cémentite est conditionnée ou non par l'existence d'un premier carbure métastable.

L'effet de la concentration en carbone sur la vitesse de la précipitation, et sur le déplacement des températures de transition entre les domaines où se produisent des changements dans la cinétique de la précipitation, peut être attribué à une augmentation du nombre de germes avec la teneur en carbone. Il en est de même pour l'augmentation du maximum de la limite élastique, lorsque la température de vieillissement décroît.

* Nous référons le lecteur à un travail récent³⁴ qui donne davantage de support à cette hypothèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX CHAPITRES II A V

1. COLLETTE (G.). — C. R. Acad. Sciences (1958), 246, 2756.
2. COLLETTE (G.), ROEDERER (C.), CRUSSARD (C.). — *Revue de Métallurgie* (Mémoires Scientifiques) (1961), n° 1, 61.
3. SEELEY (F. B.). — « Resistance of Materials », John Wiley and Sons, New-York (1950).
4. COLLETTE (G.), SAADA (G.). — C. R. Acad. Sciences (1961), 252, 1954.
5. VILLAIN (J.-P.), DE FOUQUET (J.). — *Revue de Métallurgie* (Mémoires Scientifiques) (1962), n° 4, 286.
6. STARK (P.), AVERBACH (B. L.), COHEN (M.). — *Acta Met.* (1958), 6, 149.
7. NOWICK (A. S.). — *Progress in Metal Physics* (1953), 4, 1.
8. DABOSI (F.), MIGAUD (B.), TALBOT (J.). — C. R. Acad. Sciences (1959), 248, 553.
9. DABOSI (F.), TALBOT (J.). — C. R. Acad. Sciences (1960), 218, 596.
- 10 bis. DOREMUS (R. H.), KOCH (E. F.). — *Trans. AIME* (1960), 218, 591.
11. LAGERBERG (G.), JOSEFSSON (A.). — *Acta Met.* (1955), 3, 236.
12. LAGERBERG (G.), WOLFF (E. G.). — *Acta Met.* (1958), 6, 136.
13. PITTSCH (W.), LUCKE (K.). — Voir réf. 15.
14. WEPNER (W.). — Voir réf. 15.
15. WEPNER (W.). — *Archiv f. Eisenhüttenwesen* (1956), 27, 449. Traduction IRSID, T. 1895 (1962).
16. DIJKSTRA (L. J.). — *Trans. AIME* (1949), 185, 252.
17. WERT (C.). — *Acta Met.* (1954), 2, 361.
18. FAST (J. D.). — *Revue Technique Philips* (1951), 13, 173.
19. DOREMUS (R. H.). — *Acta Met.* (1959), 7, 399.
20. KUNZ (F. W.). — *Acta Met.* (1955), 3, 126.
21. COTTRELL (A. H.), BILBY (B. A.). — *Proc. Phys. Soc.* (1949), A 62, 49.
22. PITTSCH (W.), LUCKE (K.). — *Archiv f. Eisenhüttenwesen* (1956), 27, 45. Traduction IRSID, T. 1922 (1961).
23. DAHL (W.), LUCKE (K.). — *Archiv f. Eisenhüttenwesen* (1954), 25, 241.
24. THOMAS (W. R.), LEAK (G. M.). — *J.I.S.I.* (1955), 180, 155.
25. WEPNER (W.). — *Acta Met.* (1957), 5, 703.
26. LESLIE (W. C.). — *Acta Met.* (1961), 9, 1004.
27. ZENER (C.). — *J. Appl. Phys.* (1949), 20, 950.
28. WERT (C. A.). — *J. Appl. Phys.* (1949), 20, 943.
29. CHOLLET (P.), CRUSSARD (C.). — C. R. Acad. Sciences (1962), 255, 917.
30. CRUSSARD (C.). — *Métaux-Corrosion* (1950), 25, n° 301, 203.
31. BILLY (B. A.). — *J. Phys. Soc. of Japan* (1955), 10, n° 8, 673.
32. KEH (A. S.), LESLIE (W. C.). — Rapport intérieur, E. C. Bain Laboratory for Fundamental Research, U.S. Steel Corp. (mai 1962).
33. KEH (A. S.), WRIEDT (H. A.). — *Idem* (octobre 1961).
34. BUTLER (J.), CHOLLET (P.), CRUSSARD (C.). — C. R. Acad. Sciences (1962), 255, 2961.

APPENDICE

**Effet dû à la formation de deux types de carbures
au cours de la précipitation sur l'exposant n et le temps $t_{50\%}$,
dans le domaine de températures (C)**

Etablissons en premier lieu l'équation empirique de la droite reliant $\log_{10} (t_{50\%})$ et $1000/T$ (fig. 15 a) dans le domaine des températures (B), pour l'alliage contenant 0,005 % C. On obtient une relation de la forme :

$$\log_{10} (t_{50\%}) = \frac{H}{RT} + C$$

c'est-à-dire :

$$\log_{10} (t_{50\%}) = \frac{3620}{T} - 7,26 \quad (1)$$

dans laquelle l'énergie d'activation H est égale à 16,500 cal/mole.

Par ailleurs, on obtient pour l'équation de la précipitation représentée en coordonnées doublement logarithmique (fig. 14 a) une relation de la forme :

$$y_t - y_{t_{50\%}} = n [\log_{10} t - \log_{10} (t_{50\%})]$$

dans laquelle :

$$y = \log_{10} [-l n (1 - W)] \text{ et } n \text{ est la pente ;}$$

c'est-à-dire :

$$y_t + 0,16 = 1,2 [\log_{10} t - \log_{10} (t_{50\%})] \quad (2)$$

pour le domaine de températures (B).

Substituant (1) dans (2), il vient :

$$y_t + 0,16 = 1,2 \left[\log_{10} t - \frac{3620}{T} + 7,26 \right] \quad (3)$$

L'équation (3) se rapporte à la précipitation du seul carbure métastable dans le domaine des températures (B). Si maintenant l'on admet que les résultats expérimentaux obtenus à 250 °C (avec $n \lesssim 1,2$ se rapportent à la pré-

cipitation de la cémentite, du moins après qu'environ 20 % ($W \sim 0,20$) du carbone en solution solide ait précipité (voir fig. 13 et 14 d), on peut alors établir l'équation correspondante. On suppose encore la même énergie d'activation et la même valeur de n que celles qui se rapportent au carbure métastable. On obtient :

$$y_t + 0,16 = 1,2 \left[\log_{10} t - \frac{3620}{T} + 5,91 \right] \quad (4)$$

avec :

$$\log_{10} (t_{50\%}) = \frac{3620}{T} - 5,91 \quad (5)$$

Afin de calculer la proportion des deux carbures qui se forment au cours de la précipitation à des températures comprises entre 100 et 250 °C (domaine C), il faut connaître la solubilité du carbure métastable dans ce domaine de températures. Or, il n'existe pas actuellement de données à ce sujet. Cependant, nous avons admis que les plateaux ou états quasi-stationnaires observés dans certains cas sur les courbes de frottement interne (voir fig. 12 b et 13) pouvaient représenter la quantité de carbone en équilibre avec le carbure métastable. Les quantités de carbone correspondant aux plateaux observés ont été représentées en fonction de l'inverse de la température absolue de vieillissement sur la figure 19. L'équation correspondante est la suivante :

$$\log_{10} (\% C) = \frac{-2220}{T} + 1,88 \quad (6)$$

On peut alors déduire pour l'alliage contenant 0,005 % C, la fraction de carbone correspondant à la précipitation du carbure métastable de la cémentite; voir tableau ci-dessous :

TEMPÉRATURE °C	QUANTITÉ DE CARBONE (% poids) en solution solide cor- respondant à la formation de :		FACTEUR MULTIPLICATEUR pour obtenir la fraction de car- bone précipité (W)	
	Carbure métastable	Cémentite	Carbure métastable	Cémentite
100	0,00008	0,00492	0,984	0,016
150	0,00043	0,00457	0,914	0,086
175	0,00084	0,00416	0,832	0,168
200	0,0015	0,0035	0,700	0,300
225	0,0027	0,0023	0,460	0,540
250	0,0043	0,0007	0,140	0,860

Les équations (1) et (5) permettent de tracer des droites de pente $n = 1,2$, en coordonnées doublement logarithmiques, pour le carbure métastable (1) et la cémentite (5) à différentes températures. A partir de ces droites, on peut tracer point par point les courbes correspondantes exprimées sous la forme $W = f(\log_{10} t)$. Les ordonnées des deux courbes obtenues à chaque température comprise entre 100 et 250 °C doivent être multipliées par les facteurs donnés à droite du tableau ci-dessus. L'addition des deux courbes ainsi obtenues, pour une température donnée, ré-

sulte en une courbe plus ou moins aplatie dont la forme dépend justement de la proportion des deux carbures qu'elle représente. Les durées $t_{50\%}$ et les pentes n peuvent alors être obtenues en reportant ces courbes en coordonnées doublement logarithmiques.

Les valeurs de n et de $t_{50\%}$ ainsi obtenues peuvent être comparées aux valeurs expérimentales (voir tableau ci-après). La seule conclusion que l'on puisse tirer de cette comparaison est que les valeurs calculées pour $t_{50\%}$ et n semblent varier dans le même sens que les valeurs expérimentales.

TEMPÉRATURE °C	$t_{50\%}$ (minutes)		n	
	expérimentale	calculée	expérimentale	calculée
100	275	275	1,2	1,2
150	40,5 - 46	22	1,0	1,2
175	25,5	8,5	0,95	1,0
200	8,5	4,1	$\leq 0,66$	0,9 - 0,2
225	10,5	4,3	0,9	0,9 - 0,4
250	9,5	8,5	1,15	1,0

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur CHAUDRON, membre de l'Institut, qui a bien voulu accepter de diriger mon travail, ainsi qu'à MM. les Professeurs J. FRIEDEL et J. BENARD pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je veux aussi témoigner ma reconnaissance à M. ALLARD, directeur général de l'IRSID, pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans les laboratoires de Saint-Germain-en-Laye, ainsi qu'à M. C. CRUSSARD, directeur des Recherches, pour les conseils qu'il m'a largement prodigués.

Que M. J. PLATEAU, chef du Département Physique, veuille bien trouver ici les marques d'estime pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et l'aide qu'il m'a apportée à la rédaction de cette thèse. Enfin, je désire remercier mes camarades C. LORIDAN, J. COMMUNEAU, R. TAMHANKAR, C. W. WACHE, J. F. BUTLER et J. PHILIBERT dont la collaboration m'a été très précieuse.

Extrait de « Métaux, Corrosion, Industries », nos 464, avril 1964, 466, juin 1964, 467-468, juillet-août 1964.
